Über Naphtochinone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt November 1907

von

Jakob Parnas

aus Mokrzany (Galizien).

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Über Naphtochinone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt November 1907

von

Jakob Parnas

aus Mokrzany (Galizien).

ACAD.
LOCOLBAT.
KIEL

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Meinen Eltern gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0130

Vorliegende Arbeit wurde in dem Chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Richard Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger und überaus fördernder Leitung ich diese Arbeit ausgeführt habe, spreche ich meinen innigsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	Geschichtliche Einleitung	9
II.	Theoretischer Teil	15
	1. Über die möglichen Naphtochinone	15
	2. Über die Systematik der Chinone	16
	a) Thermochemische Untersuchungen	20
	b) Oxydationsreaktionen	24
	3. Über amphi-Naphtochinon	29
	4. Die Konstitution des amphi-Naphtochinons	33
	5. Vergleich der Naphtochinone miteinander	39
	6 Dichloramphinaphtochinon	44
	7. Einwirkung von asymm. Benzoylphenylhydrazin auf Dichloramphichinon	46
	8 Konstitution der o-Oxyazokörper	50
	9. Die Oxydation des 1,5-Dioxynaphtalins	58
III	Experimenteller Teil.	
	1. Dioxynaphtaline.	
	a) 2,6-Dioxynaphtalin	64
	b) 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin	67
	Kristallessigsäure	69
	c) Weitere Chlorierung des 2,6-Dioxynaphtalins	70
	d) 1,5-Dioxynaphtalin	72
	e) 1,8-Dioxynaphtalin	72
	f) 1,7-Dioxynaphtalin	73
	2. Chinone.	
	A) a) amphi-Naphtochinon	75
	b) amphi-Naphtochinhydron	80
	c) Reduktion des amphi-Naphtochinons	81
	d) Einwirkung von Oxydationsmittel auf 2,6-Dioxynaphtalin	83
	e) Dichloramphichinon	85
	f) 5-Chlor-6-oxyorthonaphtochinonbenzoylphenylhydrazon	87
	g) 5-Chlor-6-oxyorthonaphtochinon-α-phenylhydrazon	88
	h) Dibenzoat	89
	B) a) Oxydation des 1,5-Dioxynaphtalins	91
	b) Synthese des Juglons aus 1,8-Dioxynaphtalin	93

I. Geschichtliche Einleitung.

In der Geschichte der Chinone spielen die Naphtochinone eine wichtige Rolle; infolge der Beständigkeit, an welcher die bekannten Naphtochinone die Chinone der Benzolreihe weit übertreffen, wurden die einfachsten Repräsentanten unbeständiger Chinontypen in der Naphtalinreihe früher gefunden und erforscht.

Substituierte α-Naphtochinone, wie Dichlornaphtochinon und Chloroxynaphtochinon[1]), Amidonaphtochinonimid[2]), Juglon[3]), Oxynaphtochinon[4]), Naphtazarin[5]), sind vor der Muttersubstanz bekannt geworden und wurden auch zum Teil als Derivate des damals hypothetischen Naphtochinons erkannt[6]); erst im Jahre 1873 stellte Groves[7]) das α-Naphtochinon durch Oxydation des Naphtalins dar. Es war von vornherein wahrscheinlich, dafs in der neuen Verbindung ein para-Chinon des Naphtalins vorliegt; die Zusammensetzung und die äufseren Ähnlichkeiten mit dem Benzochinon deuteten darauf hin. Endgültig wurde die Struktur des α-Naphtochinons bewiesen durch Liebermann und Dittler[8]), welche zeigten, dafs dieser Körper eine homonukleare α-α-Verbindung ist.

Eine gröfsere Bedeutung für unsere Erkenntnis der Chinone hatte die Entdeckung des β-Naphtochinons; Stenhouse und

1) Laurent, Ann. d. Chem. 35, 299 [1840].
2) Martius u. Griess, Ann. d. Chem. 134, 377 [1865].
3) Vogel u. Reischauer, J. B. [1856], 693.
4) Martius u. Griess, l. c.
5) Roussin, C. r. 52, 1033 [1861].
6) Graebe, Ann. d. Chem. 149, 3 [1869].
7) Ann. d. Chem. 167, 357 [1873].
8) Ann. 183, 228 [1876].

Groves[1]) erhielten diesen Körper im Jahre 1877 durch Oxydation eines Amidonaphtols und erkannten ihn als mit dem α-Naphtochinon isomer. Der neue Körper unterschied sich in seinen Eigenschaften bedeutend von den bekannten Chinonen; dies wurde verständlich, nachdem Liebermann und Jakobson[2]) den Beweis erbrachten, dafs in dem β-Naphtochinon eine homonukleare α-β-Verbindung vorliegt, deren beide Substituenten zueinander in ortho-Stellung stehen. Dadurch wurde die Struktur des neuen Chinons eindeutig bestimmt und man hatte in einer Reihe, deren p-Chinon schon bekannt war, auch ein o-Chinon gewonnen; dadurch wurden die Naphtochinone zum geeignetesten Gebiete für das Studium der Unterschiede zwischen beiden Chinontypen.

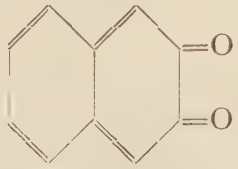
Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit Substitutionsprodukten der Naphtochinone, ohne zu neuen Chinontypen zu führen. Besonders bemerkenswert unter diesen Arbeiten sind die Studien über stickstoffhaltige Derivate und Chlorierungsprodukte der Naphtochinone von Th. Zincke und seinen Schülern. Von neueren Arbeiten sei die von Fries und Hübner[3]) hervorgehoben, welche aus dem 1-Methyl-β-naphtol ein Chinnitrol, Chinol und ein einfaches Methylenchinon der ortho-Reihe darstellten.

Im Jahre 1889 erhielten Meldola und Hughes[4]) bei der Oxydation von Dibromnaphtol mit rauchender Salpetersäure in geringer Menge ein Nebenprodukt, welches schwach gelblich gefärbt, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und bis zu einer Temperatur von 260° beständig war. Diesen Körper erklärten sie als das 1,8-Naphtochinon: gerade dieses Chinon erscheint nach der Chinonformel von Fittig unmöglich. Von einer Molekulargewichtsbestimmung wurde abgesehen; als sich das Reduktionsprodukt des „peri-Naphtochinons" als ein schwerlöslicher, bei 300° schmelzender Körper erwies, welcher nicht die geringste Ähnlichkeit mit dem 1,8-Dioxynaphtalin hatte, welches H. Erdmann[5]) durch Kalischmelze des Naphtsultons dargestellt hat, erklärten die genannten Forscher, das Dioxynaphtalin von Erdmann hätte sich offenbar in der Kalischmelze umgelagert; ihr Präparat stelle das wahre 1,8-Dioxy-

1) Ann. d. Chem. 189, 145 [1877]; 194, 202 [1878].
2) Ann. d. Chem. 211, 36 [1882].
3) Ber. 39, 435 [1906].
4) Jour. Chem. Soc. 57, 632 [1889].
5) Ann. 247, 357 [1888].

naphtalin vor. Liebermann und Schlofsberg[1]) erkannten das „peri-Naphtochinon" als ein Dinaphtyldichinon; dadurch wurde die Arbeit von Meldola und Hughes aus der Literatur gestrichen.

Man hielt die beiden bekannten Naphtochinone für die typischen Chinone der Naphtalinreihe; in der Literatur sind nur einzelne Versuche erwähnt, zu anderen Naphtochinonen zu gelangen. Liebermann[2]) erwähnt Versuche, das wahre „peri-Naphtochinon" darzustellen; P. Friedländer und Zakrzewski[3]) berichten über vergebliche Versuche, das 2,3-Dioxynaphtalin zum 2,3-Naphtochinon zu oxydieren; dasselbe versuchten Zincke und Fries[4]) mit dem 1,4-Dichlor-2,3-Dioxynaphtalin. Über das 2,3-Naphtochinon findet sich in dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson[5]) eine interessante Betrachtung: da in der Formel



beide Kerne chinoïd sind, wird ein gänzlich vom β-Naphtochinon abweichendes Verhalten des hypothetischen Körpers erwartet, wobei übrigens seine Existenzfähigkeit angezweifelt wird. Das 1,4-, 1,2- und 2,3-Naphtochinon werden als die einzigen Chinone betrachtet, die sich vom Naphtalin ableiten lassen: und doch waren zurzeit vier sichere Repräsentanten heteronuklearer Chinone bekannt, in dem Coerulignon und den halogenierten Diphenochinonen!

In den letzten Jahren ist durch die Verfeinerung der Experimentierkunst eine Reihe unbeständiger, früher unzugänglicher Chinone von R. Willstaetter und seinen Schülern dargestellt worden. Nachdem durch die Untersuchung von R. Willstaetter und E. Mayer[6]) über das Chinonimin wahrscheinlich gemacht wurde, dafs die unbeständigen, bisher vergeblich gesuchten Chinone nur in Abwesenheit von Wasser und hydroxylhaltigen Körpern ge-

1) Ber. 32, 546 [1899].
2) ibidem.
3) Ber. 27, 762 [1894].
4) Ann. d. Chem. 334, 353 [1904].
5) Lehrbuch der organischen Chemie, Band II, Teil 2 S. 387.
6) Ber. 37, 1494 [1904].

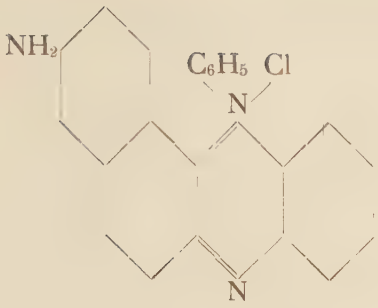
wonnen werden könnten, arbeiteten Willstaetter und Pfannenstiel[1]) sowie Willstaetter und Kalb[2]) ein elegantes und bequemes Oxydationsverfahren aus, welches der Unbeständigkeit der Chinone Rechnung trägt; die Behandlung einer indifferenten Lösung der zu oxydierenden Substanz mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd. In rascher Folge wurden mit Hilfe dieser Methode das längst gesuchte Orthochinon[3]), das Chinonimin und Diimin samt ihren Methylderivaten[4]), das Diphenochinon[5]) und das Chinonazin[6]) dargestellt.

Die neuen Methoden, welche früher unzugängliche Chinone jetzt der Forschung erschlossen haben, erweckten auch Hoffnung auf die Erweiterung unserer Kenntnisse von den Naphtochinonen; mit diesem Ziel unternahm ich die vorliegende Arbeit.

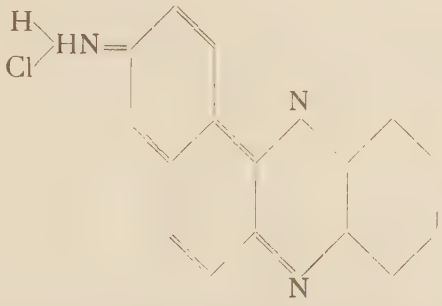
Schon nachdem ich diese Arbeit angefangen hatte, erschien eine Publikation von F. Sachs[7]), in welcher die Vermutung geäufsert wird, dafs aufser den bekannten und dem 2,3-Naphtochinon noch ein viertes, das 2,6-Naphtochinon, möglich sei; der Verfasser hielt es übrigens für „kein eigentliches Chinon" und teilte auch vergebliche Versuche mit, einen solchen Körper durch Oxydation von 2,6-Dioxynaphtalin zu gewinnen.

Schon nachdem die ersten Resultate meiner Arbeit, die Darstellung und Beschreibung des amphi-Naphtochinons publiziert waren[8]), erschien eine Abhandlung von F. Kehrmann[9]), in welcher dieser Forscher die Vermutung äufserte, dafs manche Farbstoffe, die sich vom Naphtalin ableiten, amphi-naphtochinoïd sein könnten. Er fand, dafs der Farbstoff

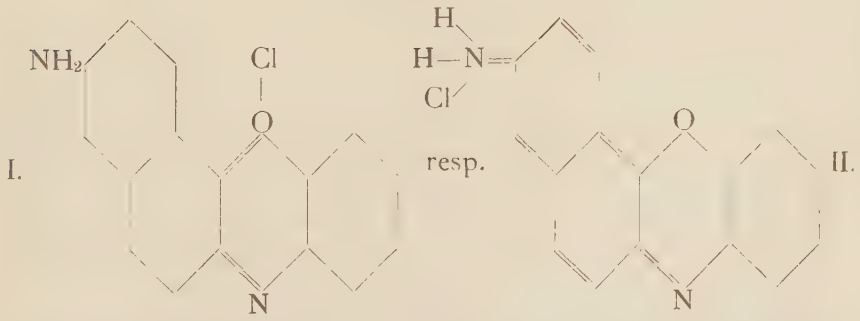
1) Ber. 37, 4606 [1904].
2) Ber. 38, 1232 [1905].
3) Willstaetter u. Pfannenstiel, l. c.
4) Ber. 37, 4606 [1904].
5) Willstaetter u. Kalb, l. c.
6) Willstaetter u. Benz, Ber. 39, 3482 [1906].
7) Ber. 39, 3006 [1906].
8) Ber. 40, 1406 [1907].
9) Ber. 40, 1960 [1907].



der sich vom Isonaphtophenazonium ableitet, sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von denjenigen Isomeren unterscheidet, welche keine Amidogruppe in p-Stellung (eigentlich amphi-Stellung) zu einem Azinstickstoff enthalten. Er gibt diesem Farbstoff die Formel:

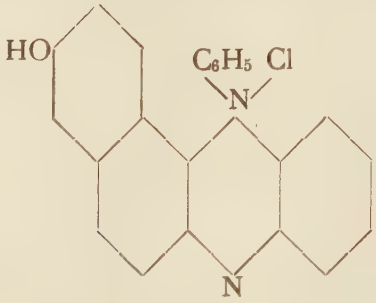


Er stellte ferner die Farbstoffe von folgenden Formeln dar:

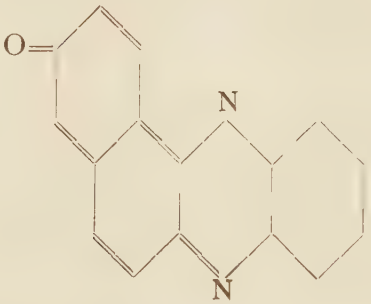


Dieser Farbstoff ist dem Meldolablau ähnlich, was Kehrmann für eine chinoïde Konstitution nach der Formel II anführt.

Am wichtigsten aber erscheint mir der Körper von der Formel:



dessen Salz gelb, dagegen die Base



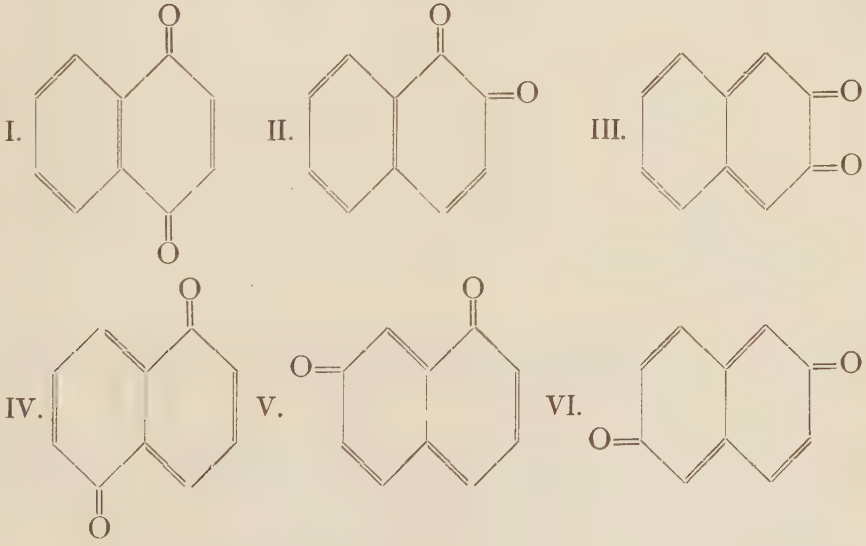
intensiv blau und ätherlöslich ist.

Ein Beweis der amphichinoïden Konstitution dieser Farbstoffe liegt noch nicht vor; indessen erscheint die Annahme von Kehrmann namentlich im letzten Fall recht plausibel.

II. Theoretischer Teil.

1. Über die möglichen Naphtochinone.

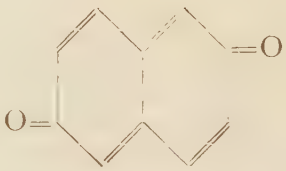
Wenn man, den bisherigen Erfahrungen über Chinone folgend, nur solche in vornherein erwartet, welche nach Fittig[1]) als Diketone mit Äthylendoppelbindungen in Sechsringsystemen formuliert werden können, so kann man vom Naphtalin folgende Chinone ableiten:



Die Formeln I und II entsprechen den beiden bekannten Naphtochinonen; ein Chinon, welches der Formel III entspräche,

1) Annal. d. Chem. 180, 23 [1875].

erscheint nach den Erfahrungen, welche A. Willstaetter und L. Kalb[1]) bei Versuchen, das o-o-Diphenol zu oxydieren, gemacht haben, wenig wahrscheinlich: es hat sich nämlich gezeigt, dafs o-o-Diphenol durch Oxydationsmittel, welche p-p-Diphenol leicht in Diphenochinon überführen, gar nicht angegriffen wird, dafs also zwei orthoständige Karbonylgruppen zwei orthochinoïde Kerne nicht aufrechterhalten können. Ähnliches gilt auch für das Chinon der Formel V, auch das 1,5-Naphtochinon (IV) scheint der Unbeständigkeit orthochinoïder Systeme wegen wenig wahrscheinlich. Die meisten Aussichten bot das 2,6-Naphtochinon (VI), dessen Formel der des Diphenochinons sehr ähnlich sieht:



Es gelang mir auch tatsächlich, 2,6-Dioxynaphtalin durch Oxydation in ein neues Naphtochinon überzuführen und für dieses die Konstitution des 2,6-Naphtochinons zu beweisen. Ich werde es im folgenden nach der Nomenklatur von H. Erdmann[2]) als amphi-Naphtochinon bezeichnen.

Bevor ich aber zur Beschreibung des neuen Chinons schreite, möchte ich eine Betrachtung über das Verhältnis verschiedener Chinone zueinander vorausschicken; die Bedeutung des 2,6-Naphtochinons besteht in erster Linie in den Aufklärungen, die sich aus dem Vergleiche seiner Eigenschaften mit denen anderer Naphtochinone ergeben haben.

2. Über das Vergleichen von Chinonen und die Möglichkeit einer Systematik der Chinone.

Wenn ein Hydrochinon[3]) in ein Chinon übergeht, so kann die dadurch bedingte Umlagerung der Kerndoppelbindungen je nach

1) Berichte, 38, 1232 [1905]; s. auch L. Kalb, Inaug.-Diss., München.

2) H. Erdmann, Ann. d. Chem. 275, 184 [1893].

3) Im weitesten Sinne: eine mindestens zweifach substituierte aromatische Verbindung, welche ein Chinon liefert, wenn zwei einwertige Substituenten in zweiwertige übergeführt werden.

der Lage der zweiwertigen Substituenten einen verschiedenartigen Charakter haben. Es lassen sich drei Fälle unterscheiden.

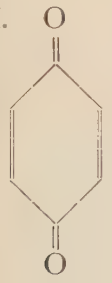
1. Das ganze aromatische System geht in ein Chinon über: alle Kerndoppelbindungen verlassen den Zustand aromatischer Sättigung und werden zu wahren, aktiven Äthylendoppelbindungen. In diesem Fall mufs das Chinon immer ungesättigter sein als die aromatische Verbindung, aus der es entstanden ist, und es geht durch Additionsreaktionen leicht in aromatische Verbindungen über.

2. Ein Teil des aromatischen Systems wird chinoïd, der andere bleibt unverändert; ein so entstandenes Chinon verhält sich wie ein substituiertes einfacheres Chinon.

3. Ein Teil des aromatischen Systems geht in ein chinoïdes über, der andere verwandelt sich in ein aromatisches Gebilde, welches gesättigter und stabiler sein kann als das ursprüngliche. Das Chinon als Ganzes kann dann in seinem Sättigungsgrade dem Hydrochinon sehr nahe stehen, oder sogar gesättigter sein als das letztere.

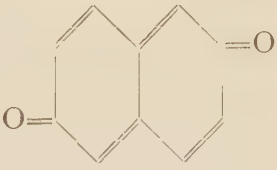
Folgende Formeln mögen diese drei Fälle illustrieren:

I.



Benzochinon

Diphenochinon

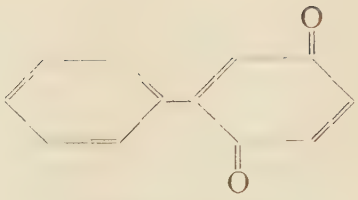


amphi-Naphtochinon

hypothetisches 2,6-Anthrachinon.

In dieser Gruppe gehören ferner das Stilbenchinon, das Chinonazin, auch weitere hypothetische Naphtochinone, wie das 2,3-Naphtochinon.

II.

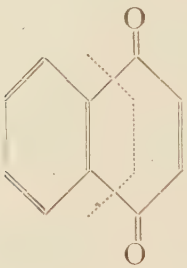


Phenylbenzochinon[1])

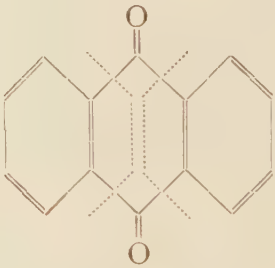
Fuchson.

Zu dieser Gruppe gehören die unzähligen Farbstoffe der Chinonimid-, Diphenylmethan- und Triphenylmethanklasse.

III.



α-Naphtochinon



Anthrachinon.

Zu dieser Gruppe gehören die bekannten Chinone der mehrkernigen kondensierten Systeme; da solche Systeme stets einen geringeren Sättigungsgrad besitzen, als die einfachen Benzolderivate, so ist bei ihnen eine solche Umlagerung möglich, welche einen Teil der Verbindung gesättigter macht und zwar auf Kosten des anderen Teiles; im Naphtalin ist es die eine Hälfte, welche auf Kosten der anderen aromatisch wird, in dem Anthracen zwei Drittel. Dies ist in den obigen Formeln durch die gestrichelten Linien zum Ausdruck gebracht worden.

Aus den Formeln ist es ersichtlich, dafs sich namentlich von den kondensierten Ringsystemen zwei ausgesprochen verschiedene Chinonreihen ableiten müssen; die eine Reihe, welche das ganze

1) Borsche, Ber. 32, 2937; Ann. d. Chem. 312, 220; Hill u. Hale, Ber. 33, 1242.

System in chinoïdem Zustand enthält, muſs entsprechend den zugehörigen Kohlenwasserstoffen immer ungesättigter werden, wenn man vom Benzol ausgehend in der Reihenfolge Benzol—Naphtalin —Anthracen fortschreitet; die andere Reihe wird in derselben Reihenfolge immer gesättigter. Es ergibt sich nun die Frage, welche Eigenschaften der Chinone als Ausdruck ihres ungesättigten Charakters in gesetzmäſsiger Weise dem Sättigungsgrade folgen und mittels welcher Beobachtungen man eine Systematik der Chinone auf experimentellem Boden, welche der oben dargelegten theoretischen entspräche, ausführen kann.

Die Chinone zeichnen sich unter allen organischen Verbindungen durch zwei charakteristische Merkmale aus, die in dem Prototyp, dem Benzochinon, in sehr vollkommener Weise verkörpert sind: Farbe und Oxydationsvermögen.

Auf die Färbung der Chinone läſst sich eine wissenschaftliche Systematik nicht gründen. Bei unseren geringen Kenntnissen von dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution läſst sich keine Anordnung der Chinone nach zunehmenden oder abnehmenden Farbengröſsen aufstellen, welche auch andere durchgehende Züge in den betreffenden Reihen hervorheben könnte. Wir wissen wohl einiges darüber, wie das Auftreten der Färbung mit der Konstitution zusammenhängt, auch über die Vertiefung und Verstärkung der Farbe durch Substituenten; dagegen fast gar nichts über die Zusammenhänge zwischen Tiefe und Intensität der Farbe und der Konstitution bei einfachen, nicht substituierten Chinonen. Für die Färbung eines Körpers kommen zwei Gröſsen in Betracht, deren Verhältnis zueinander sehr stark variiert: Tiefe und Intensität der Färbung; die Intensität ist bei den Untersuchungen über Färbung und Konstitution meistens vernachlässigt worden.

p-Benzochinon ist hoch, aber äuſserst intensiv gefärbt; das Diphenochinon, welches das Benzochinon an Oxydationswirkungen sogar übertrifft, ist viel tiefer, aber sehr schwach gefärbt. Die Orthochinone zeichnen sich durch tiefe und starke Färbung aus, selbst dann noch, wenn sie fast alle Chinoneigenschaften eingebüſst haben: so das Phenanthrenchinon und das β-Naphtochinon. Die Chinonimine sind farblos. Bei substituierten Chinonen werden diese Verhältnisse natürlich noch komplizierter.

Dagegen ist die Tendenz der Chinone, in den aromatischen Zustand überzugehen, eine Eigenschaft, welche sich als Grundlage für eine gesetzmäſsige Systematik eignet. Sie kann auf zweierlei

Weise untersucht werden: man kann die Wärmetönung der Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen messen oder die Oxydationswirkungen der Chinone mittels qualitativer Reaktionen schätzen.

a) Einige Forscher haben bereits auf Grund thermochemischer Untersuchungen[1]) und durch direktes Vergleichen der Oxydationswirkungen[2]) Sätze aufgestellt, welche für homologe Chinonreihen Geltung haben; im folgenden wird näher auf diese Arbeiten eingegangen werden. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit ist es mir gelungen, allgemeinere Beziehungen zwischen der Konstitution und dem Oxydationspotential bei Chinonen zu finden.

Armand Valeur[3]) hat die Verbrennungswärmen vieler Chinone, Hydrochinone und aromatischer Kohlenwasserstoffe gemessen und daraus die Bildungswärmen berechnet. Die Differenz zwischen der Bildungswärme eines Hydrochinons und eines entsprechenden Chinons ist eine positive Gröfse und entspricht offenbar dem Übergang eines Chinons in ein Hydrochinon: Valeur hat diese Wärmetönung als Reduktionswärme bezeichnet.

In folgenden thermochemischen Gleichungen seien die von Valeur gefundenen Werte der Reduktionswärme angeführt:

Chinon + 2H = Hydrochinon + 40,3 Cal.
Toluchinon + 2H = Hydrotoluchinon + 37,4 Cal.
Thymochinon + 2H = Hydrothymochinon + 35,0 Cal.

Aus diesen Werten geht hervor, dafs in homologen Chinonreihen der Übergang von einem Chinon in sein Hydrochinon um so leichter vor sich gehen wird, je kleiner das Molekulargewicht ist, der entgegengesetzte Prozefs dagegen bei den höheren Gliedern der Reihe begünstigter ist. Das gleiche gilt für chlorierte Chinone:

Chinon + 2H = Hydrochinon + 40,3 Cal.
Monochlorchinon + 2H = Hydromonochlorchinon + 39,6 Cal.
2,6-Dichlorchinon + 2H = 2,6-Dichlorhydrochinon + 33,7 Cal.
Trichlorchinon + 2H = Trichlorhydrochinon + 22,3 Cal.
Chloranil + 2H = Hydrochloranil + 23,7 Cal.

1) A. Valeur, C. r. 125, 872 [1897].
2) G. Urban, Monatshefte 28, 299 [1907].
3) l. c.

Auf Chinone mehrkerniger und kondensierter Systeme haben sich die Untersuchungen von Valeur nicht erstreckt: er hat zwar bei einigen Chinonen die Verbrennungswärme bestimmt, aber nur bei dem Phenanthren ist die Verbrennungswärme des Chinons und des Hydrochinons gemessen worden; aus diesen berechnet sich die Gleichung:

Phenanthrenchinon + 2H = Hydrophenanthrenchinon + 12,7 Cal.

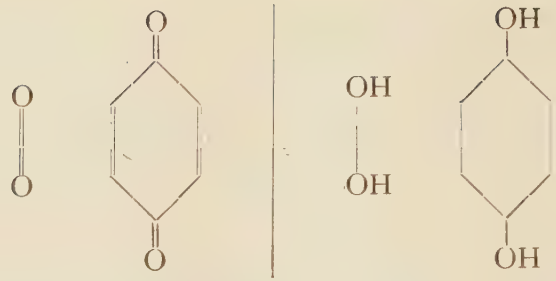
Die Naphtochinone sind zwar gemessen worden, die Hydronaphtochinone dagegen nicht; in der Anthracengruppe fehlt ja das 9,10-Anthrahydrochinon überhaupt. Aber schon aus der Reduktionswärme des Phenanthrenchinons glaube ich schliefsen zu dürfen, dafs sich konstitutionelle Einflüsse sehr stark geltend machen: zwischen Benzochinon und Thymochinon beträgt die Differenz der Reduktionswärmen bei einem Inkrement des Molekulargewichts um 56 nur 5,3 Cal; zwischen Thymochinon und dem Phenanthrenchinon ist der Unterschied bedeutend gröfser; es beträgt bei einer Zunahme des Molekulargewichtes um 44 die Abnahme der Reduktionswärme um 22,3 Cal. Es scheint demnach, dafs die Konstitution die Reduktionswärme bedeutend stärker beeinflufst als Substitution.

Ich glaube, dafs folgende Überlegung betreffend die Reduktionswärme zulässig ist: Die Reduktionswärme besteht aus zwei Komponenten, von welchen die eine konstant, die andere in weitesten Grenzen wechselnd ist. Die eine Komponente, welche ich für konstant halte, entspricht der Bindung von zwei Wasserstoffatomen an zwei Sauerstoffatomen; die andere entspricht der Umwandlung des hydroaromatischen Ringes in einen aromatischen.

Die erste Gröfse mufs positiv sein und wird wohl der Bildungswärme vom Wasserstoffsuperoxyd[1]) nahestehen; die andere kann positiv oder negativ sein und ist für jedes Chinon charakteristisch. Wenn man die Chinone mit molekularem Sauerstoff, die Hydrochinone mit Wasserstoffsuperoxyd vergleicht, so tritt das Verhältnis beider Gröfsen zueinander deutlich hervor:

---

1) Leider ist diese Gröfse nur für H_2O_2 aq. bestimmt worden und beträgt unter diesen Bedingungen 45,29 Cal.



Wenn man diesem Vergleiche[1]) folgt und verschiedene Chinone mit molekularem Sauerstoff vergleicht, so sieht man leicht, welche Rolle die variable Komponente der Reduktionswärme spielt. Manche Chinone zeigen stärkeres, andere schwächeres Oxydationsvermögen als Sauerstoff; manche kommen sogar dem Ozon nahe. Die Bindung des Sauerstoffes an Kohlenstoff spielt dabei keine Rolle. Karbonylverbindungen sind im allgemeinen keine Oxydationsmittel; die verschiedenartigen Oxydationswirkungen der Chinone, die von der Intensität des Ozons bis zu der Indifferenz gewöhnlicher Ketone variieren, hängen von der Natur des Kerns ab. Ist der Übergang des betreffenden chinoïden Systems in das entsprechende aromatische mit positiver Wärmetönung verbunden[2]), so summiert sich diese mit der konstant positiven Gröfse, welche der Bindung von Wasserstoff an Sauerstoff entspricht; dies scheint bei dem Benzochinon und dem Diphenochinon der Fall zu sein, denn diese Chinone oxydieren viel stärker als Sauerstoff. Ist die Wärmetönung der Umlagerung des Kerns negativ (und das scheint bei den meisten bekannten Chinonen der Fall zu sein), so wird die konstant positive Wärmemenge entsprechend verringert, die Chinone zeigen sehr geringe Werte der Reduktionswärme und schwache Oxydationswirkungen. Ein solcher Fall scheint in dem Anthrachinon vorzuliegen: die chinoïde Konstitution ist hier derartig stark begünstigt, dafs sogar durch Reduktion kein Anthracenderivat, sondern ein sich

1) Herr Prof. J. Thiele benutzte einmal diesen Vergleich im Strafsburger Kolloquium über organische Chemie. Er schien mir anfangs rein formell, im Verlaufe dieser Arbeit ist es mir aber klar geworden, in welcher Richtung er sich verwenden läfst: in den Beziehungen, in welchen Hydroperoxyd als reduzierter Sauerstoff auftritt, während die Oxydationswirkungen dieses Körpers, welche auf dem Zerfall in Wasser und Sauerstoff beruhen, natürlich aus dem Vergleich wegfallen müssen.

2) Ich meine hier nur die Wärmetönung der Kernumlagerung.

vom Hydroanthracen ableitendes Chinol zu entstehen scheint; die negative Wärmetönung, welche dem Übergang des Anthrachinonkernes in den Anthracenkern entspräche, wäre vielleicht gröfser als die positive Wärmetönung, welche die Bindung von Wasserstoff an Sauerstoff begleiten.

Ich habe aus den thermochemischen Daten, welche ich in den „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von Landolt, Börnstein und Meyerhoffer gefunden habe, die Differenzen der Bildungswärmen zwischen Kohlenwasserstoffen und den zugehörigen Chinonen berechnet, die in den folgenden Gleichungen zusammengestellt sind.

Benzol + 3 O — H_2O = Chinon + 48,8 Cal + 69 Cal[1]).
Naphtalin + 3 O — H_2O = β-Naphtochinon + 62,5 Cal + 69 Cal.
Naphtalin + 3 O — H_2O = α-Naphtochinon + 69,6 Cal + 69 Cal.
Anthracen + 3 O — H_2O = Anthrachinon + 81,0 Cal + 69 Cal.
Phenanthren + 3 O — H_2O = Phenanthrenchinon + 80,7 Cal + 69 Cal.
Reten + 3 O — H_2O = Retenchinon + 98,2 Cal + 69 Cal.

Die in diesen Gleichungen auftretenden Differenzen zwischen den Bildungswärmen der Chinone und Kohlenwasserstoffe sind Gröfsen von sehr komplizierter Art: sie setzen sich aus drei chemischen Prozessen zusammen: aus der Wärmetönung bei der Einführung des ersten Hydroxyls, des zweiten und der Oxydation zum Chinon. Das ist aber gleichgültig; sie zeigen uns klar, dafs die positive Wärmetönung bei dem Übergang eines Kohlenwasserstoffes in sein Chinon im Falle der höheren, kondensierten Systeme sehr stark ansteigt und dafs dementsprechend die Tendenz der Chinone, in das entsprechende aromatische System überzugehen, immer geringer oder sogar negativ werden mufs; dieser Tendenz entsprechen wieder die Oxydationswirkungen. Es sei noch bemerkt, dafs die

---

1) Die Berechnung ist auf folgende Weise durchgeführt: Die Bildungswärme des Benzols beträgt — 1,8, die des Chinons + 47,0; die Differenz 47,0 — (— 1,8) ist gleich + 48,8; aufser dem Chinon entsteht bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes ein Molekül Wasser, dessen Bildungswärme in allen Gleichungen an letzter Stelle mit 69 Cal steht. Zu demselben Resultat gelangt man natürlich, wenn man die Reaktion über Hydrochinon berechnet; die Bildungswärme dieses Körpers ist 87,3 und man bekommt die Gleichung: 1. Benzol + 20 = Hydrochinon + 89,1. 2. Hydrochinon + O = Chinon + H_2O + (— 40,3) und durch Substitution des Wertes für Hydrochinon aus 2 in 1: Benzol + 3 O — H_2O = Chinon + 48,8 Cal + 69 Cal.

Bildungswärmen der Hydrochinone aus den Kohlenwasserstoffen in der obigen Reihe nicht stark anzusteigen scheinen; die Differenz zwischen Hydrochinon aus Benzol und die zwischen Hydrophenanthrenchinon aus Phenanthren ist nur geringfügig:

$$\text{Benzol} + 2O = \text{Hydrochinon} + 89{,}1 \text{ Cal.}$$
$$\text{Phenanthren} + 2O = \text{Hydrophenanthrenchinon} + 93{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Differenz 4,3 Cal ist sehr gering im Vergleich mit der Differenz von 31,9 Cal der entsprechenden Chinone.

Ich glaube, dafs aus dem vorhandenen Material in der vorliegenden Zusammenstellung deutlich hervorgeht, dafs die Reduktionswärme wertvolle Konstanten sind, welche sich für eine Systematik der Chinone aller Reihen als Grundlage eignen. Das experimentelle Material ist freilich sehr spärlich; es fehlen die thermochemischen Bestimmungen vieler bekannter Chinone und Hydrochinone, Chinone mehrkerniger und kondensierter Ringsysteme vom Typus Diphenochinon und amphi-Naphtochinon sind noch nicht thermochemisch gemessen worden. Und aller Wahrscheinlichkeit nach würden sich die konstitutionellen Unterschiede der eingangs geschilderten Chinontypen in der Gröfse der Reduktionswärme stark geltend machen — das wäre an isomeren Verbindungen besonders leicht zu sehen; man würde dann wohl zu einer Systematik gelangen, welche sich mit der in der vorliegenden Arbeit auf anderem Wege gewonnenen wahrscheinlich decken würde und neben der bestehenden Systematik, welche die Chinone nach den zugehörigen Kohlenwasserstoffen ordnet, als Unterscheidung und Zusammenstellung nach den Eigenschaften und der inneren Struktur bestehen könnte. Indessen stehen die dazu nötigen Bestimmungen noch aus.

b) Eine andere Methode, die Tendenz der Chinone, in aromatische Verbindungen überzugehen, zu untersuchen, besteht darin, dafs man ihre Einwirkung auf eine Reihe von verschieden starken Reduktionsmitteln qualitativ beobachtet; indem man die Reihe der Reduktionsmittel so wählt, dafs darin möglichst viele und feine Abstufungen vorkommen, kann man zu einer sehr genauen Schätzung im Vergleiche der Chinone untereinander gelangen.

In erster Linie kommt dabei der direkte Vergleich von Chinonen untereinander in Betracht; dabei wird das Hydrochinon des einen Chinons als Reduktionsmittel für ein anderes Chinon benutzt.

Wir haben das Chinon A und sein Hydrochinon A′, das Chinon B und sein Hydrochinon B′; wir wollen die Chinone A und B mit einander vergleichen. Bringen wir ein Chinon mit dem Hydrochinon des anderen in Lösung zusammen, so können folgende Fälle eintreten:

1. a) Chinon A und Hydrochinon B′ bleiben nebeneinander bestehen, oder bilden, falls sie nahe verwandt sind, ein Chinhydron AB′;
   b) Chinon B oxydiert das Hydrochinon A′ zum Chinon A, oder bildet mit ihm, falls sie nahe verwandt sind, ein Chinhydron AB′, welches identisch sein mufs mit dem im Fall 1. a) erhaltenen.
2. a) Das Chinon B und das Hydrochinon A′ bleiben unverändert nebeneinander und bilden eventuell ein Chinhydron A′B;
   b) das Chinon A oxydiert das Hydrochinon B′ zum Chinon B und bildet, falls sie nahe verwandt sind, dasselbe Chinhydron A′B, welches im Fall 2. a) entstanden ist.
3. Die Chinone A und B können sich mit den Hydrochinonen B′ und A′ unter Bildung von Produkten, welche keinen chinoïden Charakter haben, kondensieren.

Falls der Fall 3. eintritt, kann man offenbar aus der Reduktion keinen Schlufs über die Oxydationswirkungen der Chinone ziehen; die Fälle 1. und 2. sind dagegen eindeutig. Wenn die Reaktion 1. a) und b) eintreten, so oxydiert das Chinon B stärker als A; tritt dagegen die unter 2. a) und b) beschriebene Reaktion ein, so hat A die stärkere Tendenz, in den aromatischen Zustand überzugehen, als B[1]).

Ich will hier einige Beispiele für derartige Reaktionen anführen. L. Kalb[2]) hat die Einwirkung von Diphenochinon auf Hydrochinon untersucht und dabei gefunden, dafs das Hydrochinon zu Chinon oxydiert wird; Benzochinon und p-p-Diphenol bleiben indifferent nebeneinander. Daraus folgt, dafs Diphenochinon stärker oxydiert als Benzochinon.

Ich habe amphi-Naphtochinon mit 1,4-Dioxynaphtalin zusammengebracht; dabei wurde α-Naphtochinon gebildet und liefs sich aus der Lösung mittels Wasserdampf abdestillieren.

---

1) Ich möchte hier ausdrücklich bemerken, dafs aus der Tatsache allein, dafs zwischen B und A′ Chinhydronbildung stattfindet, zwischen A und B′ dagegen unterbleibt, keine Schlüsse, die über Oxydationswirkungen von A und B gezogen werden können; die Chinhydronbildung hängt noch von anderen Momenten ab. Ich werde auf diese Frage noch zurückkommen.

2) Dissertation, München, S. 24.

Zu dieser Klasse von Reaktionen gehört die schöne Hydrocoerulignonreaktion von K. Liebermann[1]): bringt man zu einer wässerig-alkoholischen Lösung von Hydrocoerulignon eine Spur Chinon, so färbt sie sich sofort intensiv orangegelb und scheidet das Coerulignon in stahlblauen Nadeln ab. Die Chinone der Benzolreihe zeigen diese Reaktion bis zu dem Thymochinon hinauf. Diese bequeme und sehr empfindliche Reaktion[2]) ist wenig bekannt; ich glaube, dafs ihre Bedeutung darin liegt, dafs Coerulignon in der Reihe verschieden stark oxydierender Chinone vom Benzochinon bis zum Anthrachinon etwa in der Mitte liegt und deshalb eine bequeme Reaktion bildet, um die Zugehörigkeit neu untersuchter Chinone nach der einen oder der anderen Seite hin zu erkennen.

A. Biltris[3]) und G. Urban[4]) untersuchten die Bildung gemischter Chinhydrone. Biltris fand, dafs Hydrothymochinon von Benzochinon zu Thymochinon oxydiert wird; Urban beobachtete, dafs das Chinhydron aus Benzochinon und 1,4-Dioxynaphtalin identisch ist mit demjenigen, welches man aus α-Naphtochinon und Hydrochinon erhält. Besonders interessant ist die Beobachtung von Zincke[5]), dafs Benzochinon auch Amidothymol in Thymochinon zu verwandeln vermag.

Aus den von Valeur (l. c.) und von Biltris für die homologen Benzochinone gefundenen Tatsachen, sowie aus der von ihm selber gefundenen Oxydation von 1,4-Dioxynaphtalin durch Benzochinon leitet Urban die Verallgemeinerung ab, dafs die Oxydationswirkungen der Chinone ihrem Kohlenstoffgehalt proportional abnehmen. Dies ist unrichtig: denn das amphi-Naphtochinon oxydiert 1,4-Dioxynaphtalin, obwohl es den gleichen Kohlenstoffgehalt hat, wie α-Naphtochinon; Diphenochinon oxydiert Hydrochinon leicht zu Benzochinon, während der Kohlenstoffgehalt des Diphenochinons 78,26% beträgt, der des Benzochinons dagegen nur 66,67%.

Von denjenigen Reduktionsmitteln, welche gewöhnlich präparativ zum Reduzieren von Chinon verwendet werden, eignet sich Zinnchlorür, Zink und Säure, Hydrosulfit nicht zur Feststellung

1) Ber. 10, 1615 [1877].

2) Ich benutze diese Reaktion als eine mikrochemische: man bringt zu einem Chinonkriställchen auf dem Objektträger ein wenig Hydrocoerulignonlösung; sofort beginnt der Chinonkristall mit einem moosartigen Überzug aus dunklen, feinen Nädelchen zu bewachsen.

3) Ctrblt. 1898. I. 887.

4) Monatshefte B. 28, S. 299 [1907].

5) Zincke u. Hebebrand, Ann. 226, 74 [1884].

feinerer Unterschiede; sie reduzieren alle Chinone, ebenso auch Natriumamalgam und ähnliche starke Reduktionsmittel. Dagegen stellen schweflige Säure, Phenylhydrazin und sehr verdünnte Jodwasserstoffsäure wertvolle Reagenzien für den Vergleich von Chinonen dar.

Schweflige Säure reduziert die Chinone der Benzolreihe, in der Naphtalinreihe das 1,2-Naphtochinon[1]) und das 2,6-Naphtochinon; das α-Naphtochinon[2]) dagegen nicht.

Jodwasserstoffsäure vom Gehalt 0,01 bis 0,1% ist ebenfalls ein sehr empfindliches und bequemes Reagens; wenn man eine benzolische Chinonlösung damit durchschüttelt, kann man die Einwirkung sofort an der Rotviolettfärbung des Benzols erkennen. Benzochinon und amphi-Naphtochinon oxydieren selbst die verdünntesten Lösungen augenblicklich, α-Naphtochinon reagiert dagegen nicht einmal mit einer 0,5prozentigen Jodwasserstoffsäure.

Phenylhydrazin verhält sich manchen Chinonen gegenüber als Reduktionsmittel[3]), mit anderen kondensiert es sich, so mit den Naphtochinonen[4]). Interessant ist der Vergleich[5]) zwischen dem Verhalten des α-Naphtochinons und des as-α-Tetrahydronaphtochinons gegenüber Phenylhydrazin: während das Naphtochinon sich mit der Base glatt kondensiert, wird sein Hydrierungsprodukt durch dieselbe reduziert.

Eine Reihe von oxydablen Substanzen, welche sich wegen der intensiven Farbenreaktionen, die mit der Oxydation verknüpft sind, als feine und empfindliche Reagenzien für die Untersuchung von Chinonen eignen, hat E. F. Schönbein kennen gelehrt. Im Verlaufe seiner Arbeiten über das Ozon beschäftigte sich dieser Forscher mit zahlreichen anorganischen und organischen Körpern, ja sogar mit Organismen, welche imstande waren, ozonähnliche Oxydationswirkungen auszuüben.

Solche Körper bezeichnete Schönbein als Ozonide und faſste unter diesem Begriff die verschiedenartigsten Verbindungen zusammen, indem er in ihnen die Anwesenheit von „beweglich tätigem Sauerstoff“ annahm: so z. B. Chlor, Bleisuperoxyd, autoxy-

---

1) E. Liebermann und P. Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 36 [1882].

2) Groves, Ann. d. Chem. 167, 357 [1873].

3) z. B. Zincke, Ber. 18, 786, Anm. [1885]. — R. Willstaetter und M. Benz, Ber. 39, 3489 [1906].

4) Zincke u. Bindewald, Ber. 17, 3020 [1884].

5) E. Bamberger u. F. Lengfeld, Ber. 23, 1114 [1890].

dable Körper wie Terpentinöl und Haemoglobin im oxydierten Zustand, schliefslich auch oxydierende Fermente. Um die Oxydationswirkungen dieser Körper zu untersuchen, benützte Schönbein diejenigen Reagentien, welche er für die Prüfung auf Ozon als geeignet gefunden hatte, besonders empfindliche Farbenreagentien: Guajakharzlösung, deren Bläuung die geringsten Spuren von Ozon anzeigt[1]), Indigweifs, der weifse Niederschlag aus Ferrocyankalium und Ferrosalzen, Haematoxylin, das durch Oxydationsmittel gerötet wird, und Brasilin, welches unter ihrem Einfluſs fluoresziert.

Durch Eduard Schär[2]) wurde Schönbein auf das Chinon aufmerksam gemacht; Schär hatte gefunden, daſs Chinon Guajakharztinktur zu bläuen vermag und diese Beobachtung veranlafste Schönbein, das Chinon in den Kreis seiner Untersuchungen hineinzuziehen[3]). Das Chinon oxydierte tatsächlich alle die oben genannten Reagenzien und zeigte sich in dieser Beziehung dem Ozon ähnlich; Schönbein betrachtete es als ein organisches „Ozonid" und nahm an, daſs es „beweglich tätigen Sauerstoff" enthalte. Diese Auffassung ist der Graebeschen Superoxydformel des Chinons, welche zur selben Zeit entstanden ist[4]), gewissermafsen verwandt.

Die Schönbeinschen Reagenzien stellen eine Reihe gegen Oxydationsmittel verschieden empfindlicher Stoffe dar. Am wertvollsten ist die Guajakharzreaktion; die Bläuung tritt entweder auf, oder sie unterbleibt vollständig[5]). Anders verhält sich das Haematoxylin und Ferroferrocyanid; diese Körper werden von manchen Chinonen sofort stark gerötet resp. gebläut, andere Chinone wirken schwach, langsam oder erst beim Erwärmen ein, auch stört der Luftsauerstoff bei der Anwendung dieser Reagentien. Man kann jedoch unter geeigneten Bedingungen die Oxydationskraft verschiedener Chinone sehr deutlich schätzen.

Die Schilderung der Anwendung dieser Reagentien bei den Naphtochinonen werde ich weiter unten der Beschreibung des amphi-Naphtochinons folgen lassen.

1) Bekanntlich wird die Guajakharztinktur auch von Stickoxyden energisch gebläut und kann das Reagens auf Ozon nicht benutzt werden.

2) Berner Mitteilungen 1867, Nr. 619.

3) Jour. für prakt. Chem. [1] 102, 158 [1867].

4) Ztschr. f. Chem. 1867, 39. Ann. d. Chem. 145, 1 [1867].

5) Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. E. Schär an Herrn Prof. R. Willstaetter sollen sich Aloïn und Isobarbaloïn der Guajakharztinktur merkwürdig ähnlich verhalten und einen Übergang von Zitronengelb in Tiefhimbeerrot unter dem Einfluſs von Oxydationsmitteln erleiden.

3. Über die Oxydation von 2,6-Dioxynaphtalin und das amphi-Naphtochinon.

Das amphi-Naphtochinon läfst sich aus dem 2,6-Dioxynaphtalin in ähnlicher Weise darstellen, wie schon zahlreiche unbeständige Chinone durch R. Willstaetter und seine Schüler dargestellt wurden: durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung. Insbesondere schliefst sich die Darstellung des amphi-Naphtochinons an die des Diphenochinons[1]), des Zinckeschen Stilbenchinons[2]) und einiger Chinonimine an: das Dioxynaphtalin wird in trockener benzolischer Lösung mit einem sehr grofsen Überschufs von scharf getrocknetem Bleisuperoxyd behandelt. Indessen zeigen sich schon in der Darstellungsweise beträchtliche Unterschiede gegenüber jenen Chinonen; während bei dem Diphenochinon und und dem Stilbenchinon längeres Schütteln und Kochen mit Bleisuperoxyd nötig war und ein grofser Teil dieser Chinone aus dem Bleischlamm extrahierbar war, mufs die Oxydation des 2,6-Dioxynaphtalins in der denkbar kürzesten Zeit vollendet und die Lösung sofort von dem Schlamm getrennt werden; sonst entzieht der Schlamm fast alle Substanz der Lösung und gibt sie dann an Lösungsmittel nicht wieder ab. Auch spielt bei der Darstellung des amphi-Naphtochinons die Qualität des Bleisuperoxyds eine sehr bedeutende Rolle; die meisten der besten Handelssorten sind für diese Oxydation unbrauchbar.

Andere Oxydationsmittel lassen sich nicht anwenden; 2,6-Dioxynaphtalin ist gegen Oxydation sehr empfindlich und geht unter der Einwirkung von Eisenchlorid, Chromsäure, Halogen und Alkali, Ferricyankalium, Chlorkalk usw. in amorphe, hochmolekulare Ver-

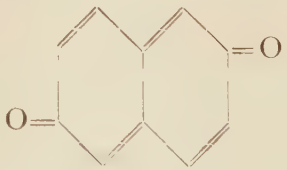
---

1) Willstaetter u. Kalb, Ber. 38, 1232 [1905].
2) Willstaetter u. Benz, Ber. 39, 3490 [1906].
3) Pfannenstiel, Dissertation, München, S. 37.

bindungen über, welche nach F. Sachs[1]) mindestens vier Naphtalinkerne enthalten sollen. Silberoxyd bindet alle gelöste Substanz und oxydiert einen geringen Teil anscheinend zum amphi-Naphtochinhydron; ätherisches Hydroperoxyd wirkt äufserst träge ein, Silbersuperoxyd in ätherischer Suspension führt zu einem Chinhydron, welches seiner Zusammensetzung nach mit dem amphi-Naphtochinhydron nicht identisch ist.

Das amphi-Naphtochinon kristallisiert in gelbroten, kleinen Prismen, es ist geruchlos und nicht flüchtig; in trockenem Zustand läfst es sich wochenlang ohne gröfsere Veränderung aufbewahren, ein Teil wird immerhin unlöslich. In Lösung ist das amphi-Naphtochinon aufserordentlich empfindlich; die einzigen Lösungsmittel, welche es verträgt, sind Benzol und Petroläther und das nur in der Kälte, Chloroformlösungen bleiben einige Stunden lang unzersetzt. Alle anderen Lösungsmittel zersetzen das amphi-Naphtochinon fast augenblicklich, ebenso wirken Spuren von sauer oder alkalisch reagierenden Substanzen, Wasser und Hydroxyle enthaltende Körper überhaupt; auch sauer reagierende Salze, wie Kupfersulfat und Alaun. Die Zersetzungsprodukte des Chinons bilden hochmolekulare, amorphe Substanzen, welche an die oben erwähnten Oxydationsprodukte des 2,6-Dioxynaphtalins erinnern.

Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung[2]) ergaben für das amphi-Naphtochinon die Formel eines einfachen Naphtochinons. Die Konstitution



wurde schliefslich bewiesen durch die Reduktion des Chinons zu 2,6-Dioxynaphtalin, welche beim Durchschütteln einer benzolischen Chinonlösung mit überschüssiger, sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure in der Kälte momentan verläuft. Allerdings verläuft sie nicht glatt; ich konnte niemals mehr als 25% der theoretischen Menge Dioxynaphtalin in reinem Zustand isolieren; die Hauptmenge bilden

1) Ber. 39, 3006 [1906].

2) Die Bestimmung wurde nach der Siedepunktsmethode, mit Benzol als Lösungsmittel, ausgeführt.

hochmolekulare, amorphe Produkte. Dieser Umstand stört indessen die Beweiskraft der Reduktion nicht, wie folgende Überlegung zeigt:

Dem amphi-Naphtochinon kann keine Spur 2,6-Dioxynaphtalin beigemengt sein, denn beide Körper bilden mit gröfster Leichtigkeit ein Chinhydron, welches sich durch seine tiefgrüne Färbung erkennen läfst.

Die Bildung von hochmolekularen, amorphen Polynaphtalinderivaten kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Erstens macht sich der Charakter des Reduktionsmittels als starke Säure geltend und verursacht neben der Reduktion auch die Zersetzung eines grofsen Teiles des Chinons. Zweitens mufs daran erinnert werden, dafs in der Naphtalinreihe anormale Reduktionen von Chinonen beobachtet worden sind: nach Liebermann und P. Jacobson[1]) liefert das ortho-Naphtochinon unter der Einwirkung von Zinnchlorür oder schwefelsäurehaltiger schwefliger Säure Dinaphtyldihydrochinon, dasselbe hat Zincke[2]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin beobachtet. Wenn wir ein beliebiges Naphtochinon und sein Hydrochinon betrachten, so haben wir zwei Oxydationszustände des Naphtalinringes vor uns, welche durch Aufnahme oder Entziehung einer bestimmten Wasserstoffmenge, unter Freiwerden oder Bindung einer bestimmten Wärmemenge ineinander überführbar sind. Zwischen diesen beiden, relativ unbeständigen Zuständen, liegt der sehr stabile Zustand des Naphtalinkernes als Polynaphtyl resp. Polynaphtylen: der Übergang eines Naphtalinderivates in ein Polynaphtylderivat erfordert weniger Oxydationsmittel und eine geringere Wärmebindung[3]) als die Chinonbildung, die Reduktion eines Chinons unter Zusammenschweifsung mehrerer Kerne braucht weniger Reduktionsmittel und ist mit einer kleineren Wärmeentwicklung verbunden als die normale Reduktion. Vor allem aber ist der Übergang in Polynaphtylderivate praktisch unumkehrbar. Ich möchte hier ein mechanisches Bild gebrauchen: Je mehr der Ring im Chinonzustand deformiert war, je gröfser der Weg ist, welchen er zwischen dem aromatischen und dem chinoïden Zustand durchlaufen mufs, und je schwächer der Anstofs zur Umwandlung gewesen ist, um so gröfser ist die Möglichkeit für den Körper, in ein Polynaphtylderivat abzulenken. Und auch für die Chinone allein gilt der Satz: je mehr deformiert-gespannt der Ring des Chinons ist,

1) Ann. d. Chem. 211, 36 [1882].
2) Zincke u. Rathgen, B. 19, 2492.
3) Ich zähle die positive Bildungswärme des Wassers dabei nicht mit.

um so gröfser ist seine Tendenz, bei einem Anstofs (durch Wärme, Licht, sogenannte kondensierende Mittel, wie Säuren) sich in ein isomeres Polynaphtylderivat umzulagern.

Dementsprechend verhalten sich die Naphtochinone; das α-Naphtochinon, welches von seinem Hydrochinon energetisch nicht sehr stark differiert, zeigt ein normales Verhalten bei der Reduktion, sein Hydrochinon bei der Oxydation. Das β-Naphtochinon, welchem, als einem Orthochinon, schon eine gröfsere Spannung innewohnt, weist auch die oben erwähnten Anomalien auf. Das amphi-Naphtochinon, welches von seinem Hydrochinon energetisch sehr verschieden zu sein scheint, kann nur durch sehr energische Oxydation gewonnen und nur durch sehr energische Reduktion in 2,6-Dioxynaphtalin übergeführt werden. Das Verhalten der drei Chinone gegen Säuren entspricht auch obigem Bilde.

Es sei noch erwähnt, dafs die anormale Reduktion des amphi-Naphtochinons dem Verhalten aller α-β-ungesättigten Ketone genau analog ist. Diese Körper werden bei der Reduktion nicht nur am Karbonyl verändert, sondern erleiden stets Kohlenstoffkondensation; E. Harries, dem wir die schönen Untersuchungen[1]) über diese Erscheinungen verdanken, sagt über die α-β-ungesättigten Ketone: „Nie ist es bisher gelungen, die Reduktion so zu leiten, dafs die doppelte Bindung unverändert bleibt und nur das Karbonyl verändert wird."

Aus Polynaphtylderivaten sind niemals durch momentane Reduktion in der Kälte Naphtalinderivate erhalten worden; folglich ist die Bildung von 2,6-Dioxynaphtalin bei der Reduktion von amphi-Naphtochinon nur aus diesem letzteren möglich und beweisend für dessen Konstitution.

Das amphi-Naphtochinon bildet mit 2,6-Dioxynaphtalin leicht ein Chinhydron, wenn sie in einer ätherischen Lösung zusammengebracht werden. Das dunkelgrüne Chinhydron ist gegen Wasser, Alkohol, Säuren noch empfindlicher als das Chinon; auch reine Chinhydronlösungen erleiden spontan in sehr kurzer Zeit eine Umwandlung in nicht chinoïde, hochmolekulare Verbindungen.

Wenn man sehr verdünnte Lösungen des Chinons in Benzol und Petroläther längere Zeit stehen läfst, so kristallisiert aus der fast farblosen Mutterlauge ein sehr schwach gelblich gefärbter Körper in sehr langen, haarfeinen Nadeln aus. Dieser schwerlösliche Körper

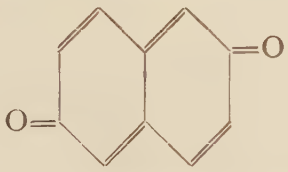
1) Ann. d. Chem. 330, 185, 212 [1904].

bläut Guajakharzlösung und oxydiert Jodwasserstoff ähnlich wie das Amphichinon; vielleicht ist er ein einfaches Polymerisationsprodukt, wie sie bei dem Thymochinon[1]) und dem Durochinon[2]) bekannt sind. Näher habe ich den Körper nicht untersucht.

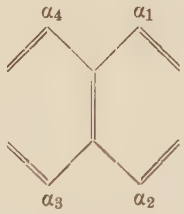
Aufser dem Chinhydron konnte ich kein Derivat des unsubstituierten amphi-Naphtochinons darstellen; es gibt kein noch so gelindes Reagens, welches nicht augenblicklich die Bildung der erwähnten hochmolekularen Produkte verursachte. Phenylhydrazin und Benzoylphenylhydrazin lieferten neben grofsen Mengen solcher Zersetzungsprodukte sehr wenig roter, alkalilöslicher Farbstoffe; ich halte dieselben nach der Analogie mit dem entsprechenden 1,5-Dichloramphinaphtochinonderivaten für Abkömmlinge des 6-Oxy-orthonaphtochinons[3]).

4. Die Konstitution des amphi-Naphtochinons.

Formuliert man das Amphinaphtochinon in der üblichen Weise



so treten manche seiner Eigenschaften wenig hervor: so die Eigenschaft, mit so grofser Leichtigkeit Polynaphtylderivate zu bilden. In dieser Formel werden die α-Stellen des Naphtalins, welche durch die Anordnung



1) K. Liebermann, Ber. 10, 2187 [1877]. — K. Liebermann u. Ilinski, Ber. 18, 3193 [1885]. — Łagodzinski u. Mateescu, Ber. 27, 958 [1894].

2) Rügheimer u. Henkel, Ber. 29, 2172 [1896].

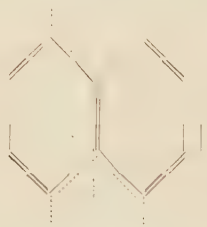
3) F. Kehrmann, Ber. 40, 1960 [1907].

bedingt werden und als Träger der Polymerisationstendenzen in Naphtalinkörpern aufzufassen sind, nicht hervorgehoben. Dafs es die α-Stellen sind, denen man alle Polymerisations- und Additionsreaktionen der Naphtalinderivate zuschreiben mufs, scheint mir besonders daraus hervorzugehen, dafs bei solchen Verbindungen, welche eine freie α-Stelle unter dem Einflufs von auflockernden Substituenten in ortho-β-Stellen oder dazu noch in einer para-α-Stelle befindet, die Polymerisationstendenz und die Additionsfähigkeit ganz bedeutend gesteigert sind. Ein gutes Beispiel dafür ist das 1,3,6-Trioxynaphtalin[1]), welches von R. Meyer und E. Hartmann[2]) eingehend untersucht wurde. Dieser Körper (Smp. 95°) wird schon durch Berührung mit heifsem Wasser in ein beständiges, bimolekulares Polymeres von derselben Zusammensetzung übergeführt. Auch die Bildung eines relativ beständigen, rotgelben Chlorhydrats (Smp. 190°) erscheint mir als eine Funktion der freien α-Stelle und zwar schliefse ich das aus einer Analogie mit dem 2,6-Dioxynaphtalin; ich habe beobachtet, dafs sich sowohl dieser Körper als auch sein Dimethyläther in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver Farbe unverändert lösen; dem 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin geht diese Fähigkeit ab.

Ich glaube, dafs in der Formel des amphi-Naphtochinons diese charakteristischen Punkte des Naphtalins auch vorhanden sein müssen.

Die Naphtalinformel von J. Thiele[3]), welche die Eigenschaften des Naphtalins so klar und einfach zum Ausdruck bringt, schafft auch hier Klarheit.

In der Formel des Naphtalins

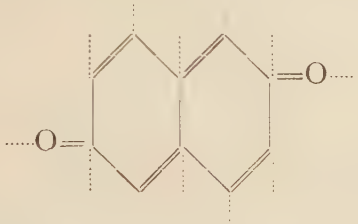


erscheint die Verteilung der Partialvalenzen und ihre gegenseitige Absättigung bei gegebener Anordnung der Doppelbildungen als ein-

1) D.R.P. 112176 (Kalle & Comp., Bibrich a. Rh.).
2) Ber. 38, 3945 [1905].
3) Ann. d. Chem. 306, 136 [1899].

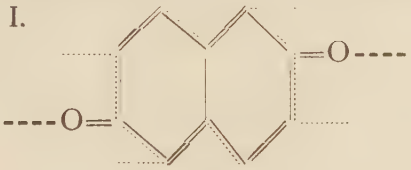
deutig bestimmt; sie entspricht der maximalen Sättigung des Systems und in den vier α-Stellen bleiben immer freie Valenzreste. Nicht so eindeutig ist es in der Formel des amphi-Naphtochinons: denn während das Naphtalin in bezug auf die mittlere Doppelbindung symmetrisch ist, erscheint die Formel des amphi-Chinons in allen Stücken unsymmetrisch.

Von der aufgelösten Formel



ausgehend, könnte man sich die Absättigung folgendermafsen denken:

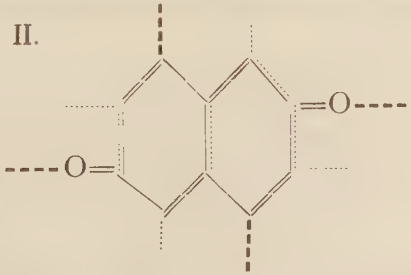
I.



In dieser Formel, welche der des Benzochinons und des Diphenochinons ähnlich ist, erscheinen vier den Karbonylen benachbarte Kohlenstoffatome gleichberechtigt: zwei α-Stellen und zwei β-Stellen tragen freie Partialvalenzen und zwei α-Stellen erscheinen gesättigt.

Nimmt man dagegen an, dafs die Partialvalenzen an den tertiären Kohlenstoffatomen sich gegenseitig stärker absättigen als mit den sekundären Kohlenstoffen, so gelangt man zu folgender Formel:

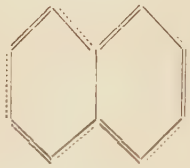
II.



Bei der Aufstellung dieser Formel nehme ich an, dafs sich die vollständige Absättigung zwischen den tertiären Kohlenstoffatomen

auf Kosten des Sättigungsgrades von dem ganzen System herstellt; bei einer Absättigung nach der Formel I wäre die ganze Verbindung gesättigter. Ich glaube, dafs speziell in der Naphtalingruppe eine solche Annahme statthaft ist: denn nicht anders ist es bei dem Naphtalin selber der Fall.

Als Cyklodekapentaën mit einer Querbindung wäre das Naphtalin vollkommen aromatisch gesättigt:

III. 

trotzdem stellt sich die Doppelbindung stabil zwischen die tertiären Atome, wodurch Valenzreste frei werden müssen.

IV.

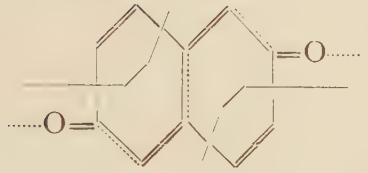
Ähnlich fasse ich auch die Formel des amphi-Naphtochinons auf: aus Gleichgewichtsgründen stellt sich eine Absättigung der Partialvalenzen her, welche der mittleren Doppelbindung bei dem Naphtalin entspricht und das Chinon enthält dann drei Arten von Valenzresten:

1. die vollständigen Partialvalenzen am Sauerstoff;
2. die vollständigen Partialvalenzen an den Kohlenstoffatomen 4 und 8;
3. die Partialvalenzreste an den Stellen 1, 3, 5 und 7, welche das Amphichinon mit dem Benzochinon und dem Diphenochinon gemein hat.

Das amphi-Naphtochinon besteht dann aus drei konjugierten Systemen:

I. II.

und

III. 

Die Zusammenwirkung von I und II verursacht die Zersetzungen des Chinons und die anormale Reduktion: die Analogie mit den α-β-ungesättigten Chinonen tritt in der Formel deutlich hervor. Die Reduktion an den Enden des Systems III ist die normale Chinonreduktion; die Doppelbindungen $\Delta^{3,4}$ und $\Delta^{7,8}$ bleiben dann intakt, und aus

wird

auf diese Weise entsteht aus dem Chinon das Dioxynaphtalin.

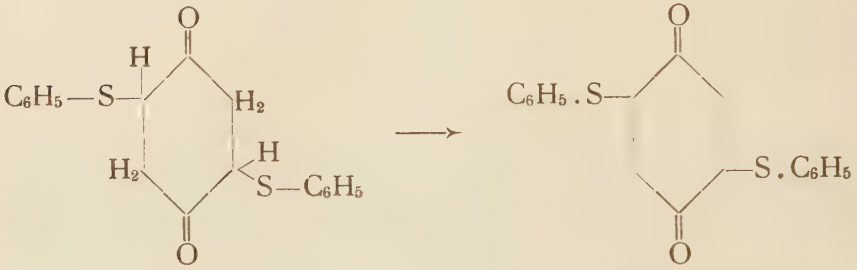
Wie beide Systeme bei Reaktionen in Konkurrenz treten, hängt offenbar von der betreffenden Reaktion ab; es ist aber hervorzuheben, dafs im amphi-Naphtochinon die Systeme I und II bedeutend begünstigter zu sein scheinen als ähnliche Systeme in anderen Chinonen; dies entspricht dem Vorhandensein voller Partialvalenzen an den Kohlenstoffatomen 4 und 8, und deshalb tritt die Ähnlichkeit mit den α-β-ungesättigten Ketonen bei der Reduktion um soviel stärker hervor als bei anderen Chinonen.

Was die Formulierung des Chinhydrons anbetrifft, so glaube ich, dafs weder die „Acetalformel" von Jackson und Oenslager[1]),

---

1) Ber. 28, 1614 [1895].

welche keine einzige Eigenschaft der Chinhydrone zum Ausdruck bringt, noch die viel gründlichere Formel von Posner[1]), welche die Chinhydrone als Äther aus Phenolen und hydroaromatischen Oxyketonen auffaſst, als befriedigend angesehen werden können. Die Formel von Posner ist für die Verbindungen aus Benzochinon und Thiophenol abgeleitet worden und erklärt u. a. den Übergang dieser Verbindungen durch Oxydation in Chinone, welche in zwei ortho-Stellen die Gruppe Ar—S— tragen:



Indessen tragen die Formeln von Posner den hervorragendsten Eigentümlichkeiten der Chinhydrone, der leichten Spaltbarkeit und tiefen Färbung, keine Rechnung.

Ich glaube, daſs man sich dazu entschlieſsen muſs, die Chinhydrone als echte Molekülverbindungen anzusehen, als Verbindungen, deren beide Teile lediglich durch Partialvalenzen zusammengehalten werden. Wir wissen, daſs Chinone kräftige Valenzreste besitzen, ebenso auch die Phenole und die Alkohole; bei den letzteren sind die Hydroxyle Träger der Partialvalenzen, die Assoziationserscheinungen hydroxylhaltiger Körper beruhen darauf. Bei einer solchen Auffassung der Chinhydrone ist ihre leichte Spaltbarkeit ohne weiteres erklärt; auch für die tiefe Färbung findet man reichlich Analogien in der anorganischen Chemie. Chinhydrone enthalten einen Kern in zwei verschiedenen Oxydationszuständen: solche Verbindungen aber, welche ein Element in zwei verschiedenen Wertigkeiten enthalten, sind immer tief und stark gefärbt, so das Berlinerblau, die tiefblaue Verbindung aus Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid und Chlorcaesium[2]), das blaue Schwefelsesquioxyd; auch

1) Ann. 336, 85 [1904].
2) Wells, Am. Chem. Jour. 22.

die blaue Farbe des Ultramarins erklärt K. A. Hoffmann[1]) nach dieser Regel. Vielleicht handelt es sich hier um eine weitgehende chemisch-optische Gesetzmäfsigkeit, welche auch für einander ähnliche, verschieden stark oxydierte Kerne Geltung hat.

M. Benz[2]) hat aus der Tatsache, dafs Azophenol mit Benzochinon kein Chinhydron bildet, wohl aber Chinonazin mit Hydrochinon, den Schlufs gezogen, das Chinonazin oxydiere stärker als das Benzochinon. Dieser Schlufs scheint mir unrichtig, um so mehr, als das Verhalten des Chinonazins gegen Guajakharzlösung und gegen schweflige Säure das Gegenteil bezeugen. Die Chinhydronbildung ist eben nicht so von der Ungesättigkeit und den Oxydationswirkungen der Chinone abhängig, als von sterischen Momenten. Nach der vorhandenen Erfahrung scheinen seitens der Chinone die ortho-ständigen Kohlenstoffatome an der Chinhydronbildung beteiligt zu sein, seitens der Phenole die Hydroxyle. Eine gewisse Kongruenz der Ringe scheint auch bei der Chinhydronbildung notwendig zu sein.

Das Chinonazin gleicht in jedem seiner Kerne dem Benzochinon: jeder Ring enthält eine solche Verteilung der Partialvalenzen, wie sie im Benzochinon vorhanden ist, in der Form sind sie auch kongruent; darum kann das Hydrochinon mit einer Hälfte des Chinonazinsystems ein Chinhydron bilden.

Anders ist es bei dem Azophenol: es hat nur an beiden Enden seines grofsen Moleküls Hydroxyle, Teile können nicht mehr in Betracht kommen und das Ganze ist dem Chinon unähnlich. Man kann aus diesem Grunde eine Chinhydronbildung zwischen beiden Körpern nicht erwarten.

Dieselbe Erklärung gilt auch für das Ausbleiben der Chinhydronbildung zwischen Benzochinon und Diphenol.

Vielleicht ist das Fehlen von Chinhydronen in der Orthochinonreihe auf ähnliche Ursachen zurückzuführen.

5. Vergleich der Naphtochinone untereinander.

Mittels derjenigen Reagentien, deren Eigenschaften und Anwendung ich oben beschrieben habe, habe ich die bekannten Naphtochinone mit dem amphi-Naphtochinon verglichen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

1) K. A. Hoffmann u. W. Metzener, Ber. 38, 2486.

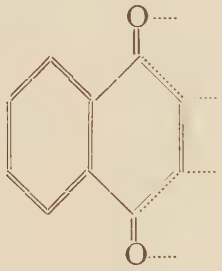
2) Dissertation, München.

Reagens	p-Benzo-chinon	amphi-Naphto-chinon	para-Naphto-chinon	ortho-Naphto-chinon	Bemerkung
Kalte, verdünnte Jodwasserstoffsäure	wird sofort oxydiert	wird sofort oxydiert	reagiert nicht	reagiert nicht	beim Durchschütteln einer Benzollösung mit 0,01 % Säure
Guajakharztinktur	kräftige Bläuung	kräftige Bläuung	keine Reaktion	keine Reaktion	
Hydrocoerulignon	Bildung von Coerulignon	Bildung von Coerulignon	keine Reaktion	keine Reaktion	
Fe_2 ($FeCy_6$)	Bläuung	Bläuung	keine Reaktion	Bläuung	der frische farblose Niederschlag wird mit Benzol überschüttet und Chinon in Benzollösung zugefügt
Hämatoxylin	sofort starke Rötung	sofort starke Rötung	sehr langsam schwache Rötung	langsam schwache Rötung	in kalter, alkoholischer Lösung
Schweflige Säure	wird oxydiert	wird oxydiert	reagiert nicht	wird oxydiert	
Phenylhydrazin	wird oxydiert	wird durch Dichloramphichinon glatt oxydiert	kondensiert sich	kondensiert sich	bei dem amphi-Naphtochinon ist die Reaktion nicht glatt

Wie das Benzochinon verhält sich nach der Angabe von Schönbein[1]) das Chlorbenzochinon, ferner das Orthochinon[2]) und das Diphenochinon[3]); beide letztere übertreffen es sogar an Oxydationswirkungen. Das Dichloramphinaphtochinon verhält sich genau wie das amphi-Naphtochinon. — Die Trägheit der Einkernnaphtochinone findet sich in gesteigertem Maſse in dem Anthrachinon und dem Phenanthrenchinon.

Aus den vorliegenden Beobachtungen erkennt man den groſsen Unterschied zwischen denjenigen Chinonen, welche wie das Benzochinon, das Diphenochinon und das amphi-Naphtochinon ein ganzes Ringsystem in vollständig chinoïdem Zustand enthalten, also nur aktive Äthylendoppelbindungen aufweisen, und denjenigen, in welchem, wie im α- und β-Naphtochinon sowie im Anthrachinon, Doppelbindungen der chinoïden Ringe an aromatischen Ringen teilnehmen und eigentlich aromatisch gesättigt sind.

Im α-Naphtochinon

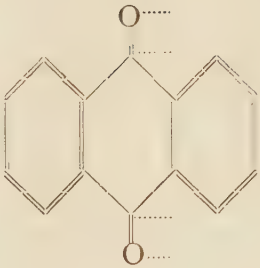


bildet der sauerstofffreie Ring ein aromatisch gesättigtes System; im chinoïden Ring sind für die Absättigung der Partialvalenzen an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 die gesamten Beträge der Partialvalenzen 1 und 4 vorhanden; deshalb müssen die Partialvalenzreste in 2 und 3 bis auf einen im Verhältnis zum Benzochinon geringen Rest abgesättigt sein.

---

1) l. c.
2) Pfannenstiel, Dissertation, München.
3) Willstaetter u. Kalb, Ber. 38, I, 1234.

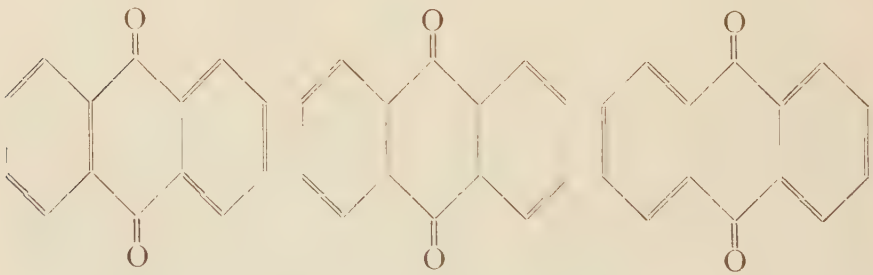
Im Anthrachinon



existiert überhaupt keine aktive Äthylendoppelbindung; das Anthrachinon ist eben gar kein Chinon, sondern ein Diketon, vom Benzophenon nicht wesentlich verschieden. Die Reduktion des Anthrachinons ist noch ziemlich in Dunkel gehüllt; aber wenn es wahr ist, daſs das Reduktionsprodukt des Anthrachinons das Anthrachinol[1]) ist, so wäre dies der beste Beweis dafür, daſs Anthrachinon kein Chinon ist; denn die gleichzeitige Reduktion beider Karbonyle ist das charakteristische Merkmal aller Chinone und beim Anthrachinon bestehen keine Beziehungen zwischen ihnen.

Im Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson[2]) wird an das Problem der Anthrachinonformel eine Erörterung geknüpft, in welcher die drei Formeln

I. II. III.



als gleichberechtigt und vielleicht verschiedene Schwingungsphasen des Anthrachinonmoleküls darstellend betrachtet werden. Diese Auffassung halte ich für unrichtig: die drei Formeln sind identisch.

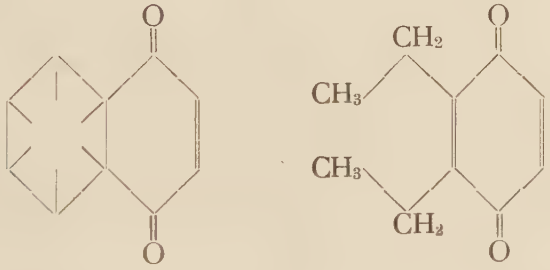
---

1) Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 1 ff. [1882].
2) Bd. II, Teil 2, S. 533.

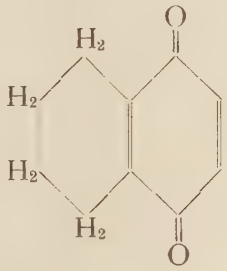
Das 1,4-Anthrachinon und das 1,2-Anthrachinon werden wohl den entsprechenden Naphtochinonen ähnlicher sein als dem 3,10-Anthrachinon; leider fehlt eine genauere Beschreibung ihrer Oxydationswirkung.

Die grofsen Unterschiede zwischen den Benzochinonen und den Naphtochinonen sind in der Literatur und den Lehrbüchern zu wenig betont worden; nicht nur die chemischen, sondern auch die physikalischen: so ist z. B. α-Naphtochinon in reinem Zustand fast farblos und bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos.

E. Bamberger und F. Lengfeld[1]) haben den chemischen Unterschied, namentlich im Verhalten zu Phenylhydrazin beschrieben und in einer Formel, welcher die zentrische Naphtalinformel von Bamberger zugrunde liegt, den Unterschied zwischen α-Naphtochinon und einem gleich schwer substituiertem Benzochinon ausgedrückt:



Sie erwarteten, dafs das Tetrahydro-α-naphtochinon



---

1) Ber. 23, 1114 [1890].

dem Diäthylchinon und somit dem Benzochinon näherstehen würde als dem α-Naphtochinon; diese Erwartung wurde dadurch bestätigt, daſs Phenylhydrazin das hydrierte Chinon lediglich reduzierte. Herr Prof. Dr. Bamberger hatte die Güte, Herrn Prof. Willstaetter eine wohlerhaltene Probe seines Tetrahydro-α-naphtochinons zu geben; mit dieser untersuchte ich das Verhalten dieses Körpers gegen andere Reagentien. Das Chinon oxydiert zwar Jodwasserstoff ähnlich wie die echten Chinone, bläut aber Guajakharztinktur nicht und oxydiert nicht das Hydrocoerulignon; es steht ungefähr auf der Stufe des Thymochinons und gehört zu den echten Chinonen, welche in ihren Chinoneigenschaften durch schwere Substitution abgeschwächt worden sind.

Durch den Vergleich der isomeren Naphtochinone hat sich der Unterschied zwischen den zwei groſsen Chinonklassen zu erkennen gegeben, in Übereinstimmung der Theorie und des Experimentes hat sich gezeigt, in welcher Weise die Konstitution der Chinone ihre Eigenschaften beeinfluſst. Man könnte freilich zur Erklärung der Beständigkeit solcher Chinone, welche den chinoïden Teil an einem aromatischen Ring angegliedert enthalten, von der allgemeinen Erfahrung ausgehen, daſs unbeständige Systeme an Beständigkeit gewinnen, wenn sie an einem aromatischen Ring Stütze finden; ich glaube jedoch, daſs die Untersuchung der einzelnen Doppelbindungen mit Hilfe der Thieleschen Theorie genauere und allgemeine Beziehungen aufdeckt.

6. Dichloramphichinon.

Es ist eine altbewährte Erfahrung, daſs Chinone, welche sich durch Unbeständigkeit auszeichnen, durch Substitution von Kernwasserstoffatomen durch Alkyle oder Halogen an Beständigkeit gewinnen; auch lassen sich substituierte Hydrochinone leichter zu Chinonen oxydieren, was aus den oben angeführten Zahlen für die Reduktionswärmen der homologen und halogenierten Chinone hervorgeht[1]).

---

1) S. 20.

Th. Zincke und seine Schüler haben in mehreren Fällen als Repräsentanten neuer, in ihren Grundformen unbeständiger Chinone, Halogensubstitutionsprodukte dargestellt: so hatte Zincke[1]) lange bevor das o-Benzochinon entdeckt war, das Tetrachlor- und Tetrabrom-o-chinon durch Oxydation von halogenierten Brenzkatechinen gewonnen. Auch bei der Untersuchung der Methylenchinone[2]) und Chinole[3]) benutzte er dasselbe Prinzip.

In der Reihe des Diphenochinons waren das Coerulignon, das Tetraoxydiphenochinon[4]), das Tetrabromdiphenochinon[5]) und auch das Tetramethyldiphenochinon[6]) früher bekannt, als das Diphenochinon selber.

Diese Methode, Chinone zu untersuchen, ist nicht einwandsfrei; sie bedeutet eine experimentelle Vereinfachung auf Kosten der Eindeutigkeit. Die halogenierten Chinone sind leichter darzustellen, ihre Reaktionen fallen aber mit den der Chinone keineswegs zusammen. Die Halogenatome sind in Chinonen sehr locker gebunden, ähnlich wie in aliphatischen Verbindungen; sie geben zu zahlreichen Reaktionen Anlafs, welche nur für halogenierte, nicht für reine Chinone charakteristisch sind.

Indessen habe ich nach der Darstellung des reinen amphi-Naphtochinons in der Absicht, einen leicht zugänglichen und beständigen Repräsentanten der neuen Chinongruppe zu gewinnen, durch Oxydation des bisher unbekannten 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalins das 1,5-Dichloramphinaphtochinon dargestellt.

In der Tat erwies sich das chlorierte Amphichinon als leicht zugänglich und durchaus beständig. Die Oxydation mit Bleisuperoxyd in Benzollösung verläuft sehr leicht und ohne einen zu grofsen Überschufs von Oxydationsmitteln; das Oxydationsprodukt besitzt eine ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit, es wird in goldgelben

---

1) Ber. 20, 1776 [1887].
2) Ann. d. Chem. 320, 145, 322, 174, 329, 1.
3) Ber. 34, 253 [1901]; Ann. d. Chem. 328, 261.
4) Liebermann, Ann. 169, 241; L. u. Bung, Ber. 9 [1887].
5) Baeyer u. Schraube, Ann. 202, 121.
6) Auwers u. Markowitz, Ber. 38, 226 [1905].

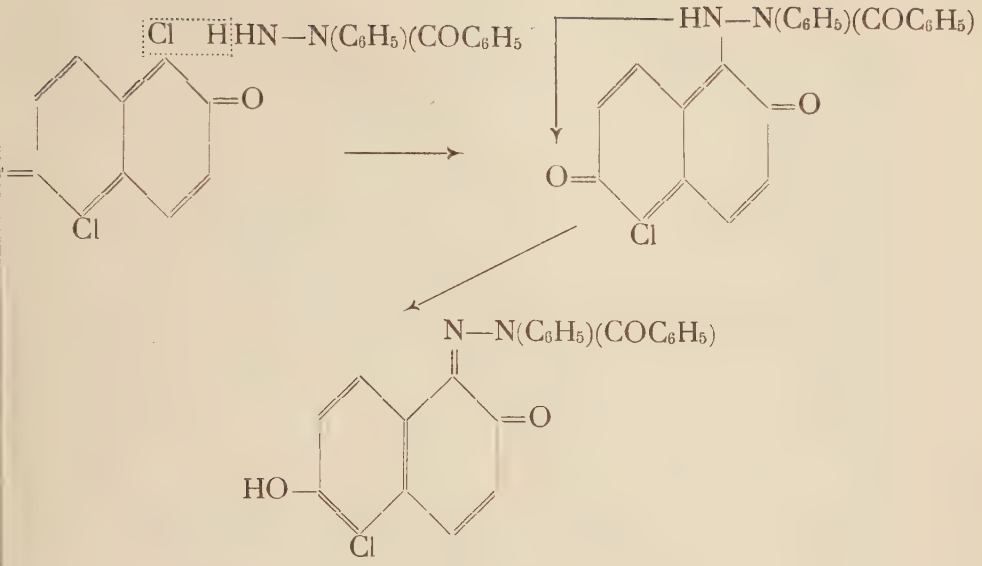
bis rotgelben dreiseitigen langen Prismen erhalten und schmilzt scharf bei 206,5°. Gegen Lösungsmittel, Wasser, verdünnte kalte Säuren und sehr verdünnte Alkalien ist es beständig; durch heifses Wasser wird es nur sehr langsam angegriffen.

Dagegen zeigt es die energischen Oxydationswirkungen des amphi-Naphtochinons in vollem Mafse: es bläut Guajakharztinktur, oxydiert Hydrocoerulignon, wird von verdünnter Jodwasserstoffsäure, schwefliger Säure und vom Phenylhydrazin glatt zum 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin reduziert. Wie Chloranil oxydiert es Leukomalachitgrün in alkoholischer Lösung zum Farbstoff: eine spezifische Reaktion halogenierter Chinone, denn weder Benzochinon, noch amphi-Naphtochinon vermögen diese Wirkung auszuüben. Mit 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin sowie mit dem 2,6-Dioxynaphtalin bildet das Dichloramphinaphtochinon dunkelgrüne Chinhydrone.

Mit Benzoylphenylhydrazin, Carboxäthylphenylhydrazin und mit Semicarbazid kondensiert sich das Dichloramphichinon mit gröfster Leichtigkeit zu gelbroten, schön kristallisierten Körpern, welche jedoch keine amphi-Chinonderivate, sondern alkalilösliche hydroxylierte ortho-Naphtochinonderivate sind.

7. Einwirkung von asymm. Benzoylphenylhydrazin auf 1,5-Dichloramphichinon.

Aus 1 Mol. asymm. Benzoylphenylhydrazin und 1 Mol. Dichloramphinaphtochinon in warmer Eisessiglösung entsteht unter Abspaltung von Salzsäure ein Kondensationsprodukt, welches in schönen, gelbroten Rhomboëdern mit goldgelbem Glanze kristallisiert; äufserlich erinnert der Körper an Benzolazo-β-naphtol. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{23}H_{15}O_3N_2Cl$; er ist in verdünntem Alkali leicht löslich und wird aus der frischen alkalischen Lösung durch Säuren unverändert gefällt. Aus der Zusammensetzung, der Alkalilöslichkeit der neuen Verbindung sowie aus der Abspaltung von Salzsäure während der Kondensation folgt, dafs im Dichloramphichinon ein Chloratom gegen den Hydrazinrest ausgetauscht wurde, worauf sich das entstandene 1-Benzoylphenylhydrazido-5-chlor-amphi-naphtochinon in ein 5-Chlor-6-oxy-ortho-naphtochinon-α-benzoylphenylhydrazon umlagerte:



Für diese Reaktion in ihren beiden Phasen gibt es in der Chemie der Chinone zahlreiche Analoga; halogensubstituierte Chinone reagieren ganz allgemein mit Aminen unter Halogenwasserstoffabspaltung; bei Benzochinonen können höchstens zwei Chloratome (2 und 5), bei Naphtochinonen nur ein Chloratom durch ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, auch durch Ammoniak ersetzt werden[1]). Indessen sind Umsetzungen von halogenierten Chinonen mit Hydrazinen noch nicht beschrieben worden.

Auch für die zweite Phase der Reaktion zwischen Dichloramphichinon und Benzoylphenylhydrazin gibt es Analoga in der Naphtalinreihe; ortho-Naphtochinone, welche in der vierten Stelle einen negativen Substituenten tragen, tauschen ihn leicht gegen einen primären Aminrest ein und die entstandene Verbindung lagert sich in ein para-Naphtochinonderivat um, welches in zweiter Stellung ein Hydroxyl trägt.

Th. Zincke[2]) hat die Reaktionen zwischen dem 3,4-Dichlororthonaphtochinon und Ammoniak sowie auch Anilin untersucht.

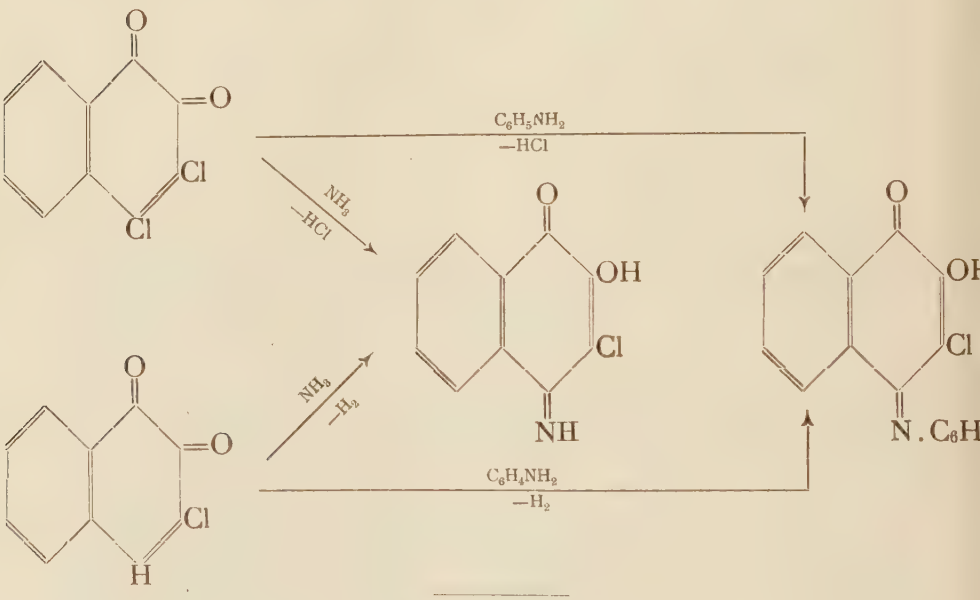
---

1) Über derartige Reaktionen in der Benzolreihe: Zincke u. Hebebrand, Ber. 16, 1556 [1883]; in der Naphtalinreihe: Plagemann, Ber. 15, 484 [1882]; Guareschi, Ber. 19, 1156 [1886]; Miller K., Ber. 16, 420.

2) Ber. 19, 2499 [1886].

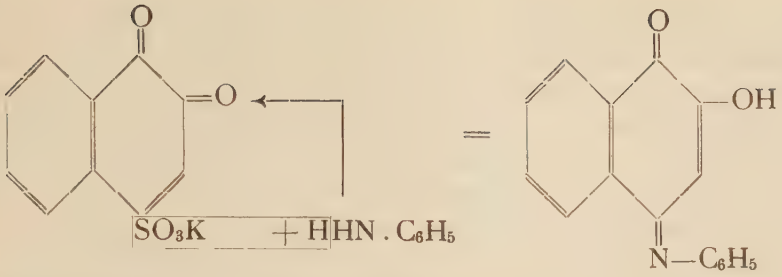
Es wird dabei das 4-Chloratom gegen den basischen Rest eingetauscht und unter Umlagerung entsteht ein 2-Oxy-3-chlor-p-naphtochinonimid resp. -anilid. Zu denselben Produkten gelangte Zincke, indem er Ammoniak oder Anilin auf 3-Chlororthonaphtochinon einwirken liefs; dabei reduzierte freilich der freiwerdende Wasserstoff einen Teil des Chinons. In Dichlorderivaten sitzt das zweite Chloratom fest — es läfst sich in diesem wie in anderen Fällen, welche ohne Umlagerung verlaufen, gegen einen basischen Rest nicht austauschen.

Die nachfolgenden Formeln mögen den von Zincke untersuchten Fall illustrieren:



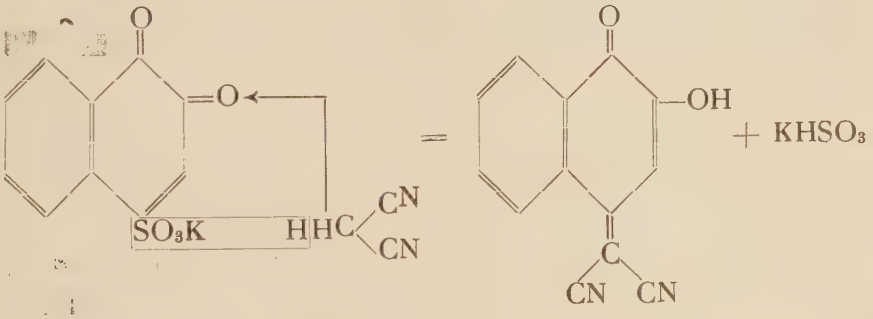
Grofse Bedeutung und Anwendbarkeit hat eine ähnliche Reaktion der o-Naphtochinon-4-sulfosäure erlangt. Nach Untersuchungen von M. Böniger[1]) spaltet das Kaliumsalz dieser Säure beim Durchschütteln seiner wässerigen Lösung mit primären Aminen spielend leicht Bisulfit ab unter Bildung von alkalilöslichen Chinoniminen, welche durch Hydrolyse mittels alkoholischer Schwefelsäure das bekannte Oxynaphtochinon liefern:

1) Ber. 27, S. 25, 3051, 3053, 3054 [1894].



P. Ehrlich und Herter[1]) fanden in der β-Naphtochinon-4-sulfosäure, welche sich nach Böniger (l. c.) bequem aus Nitroso-β-naphtol und Sulfit darstellen läfst, ein Reagens, welches mit vielen physiologisch wichtigen Körpern charakteristische Farbreaktionen zeigt und führten die „Ehrlich-Hertersche Reaktion" in die physiologische Chemie ein.

F. Sachs und M. Craveri[2]) zeigten schliefslich, dafs die vielseitige Reaktionsfähigkeit der genannten Sulfosäure darin beruht, dafs sie nicht nur mit Aminen, sondern auch mit reaktionsfähigen Methylengruppen Kondensationsprodukte liefert, welche hydroxylierte Methylenchinonderivate sind. Sie erhielten z. B. mit Malonnitril:



In der gleichen Weise reagiert auch Benzylcyanid.

In allen diesen Reaktionen wie auch in der Kondensation des Dichloramphichinons wiederholt sich derselbe Prozefs: sobald

1) Z. f. physiol. Chem. 41, 379 [1904]; Herter, Journ. of exp. Medic. 7, Nr. 1 [1905].

2) Ber. 38, 3688 [1905].

in einem Chinon an geeigneter Stelle ein Substituent eintritt, der auch zweiwertig werden kann, lagert sich das ursprüngliche Chinon in ein anderes, beständigeres Chinoïd um.

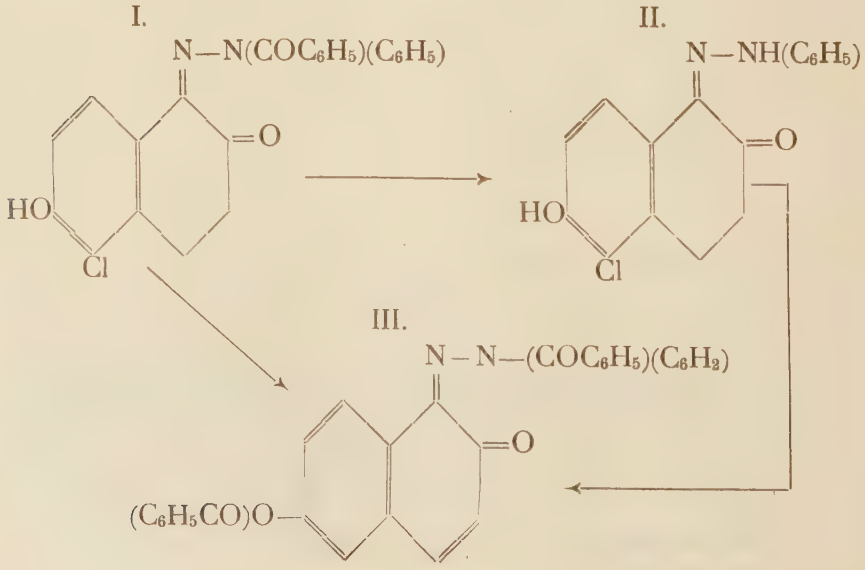
Die genetische Verknüpfung der drei Naphtochinone durch spontan verlaufende Reaktionen bestätigt die Beziehungen, welche ich mit Hilfe der Oxydationswirkungen gefunden habe. Die Tatsache des spontanen Überganges in der Reihe

amphi - Naphtochinon ⟶ ortho - Naphtochinon ⟶ p - Naphtochinon

besagt deutlich, daſs die Reduktionswärme in derselben Richtung fallen muſs.

8. Die Konstitution des 5-Chlor-6-oxy-orthonaphtochinon-α-benzoylphenylhydrazons und die Konstitution der o-Oxyazokörper überhaupt.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Benzoylphenylhydrazon aus dem Dichloramphichinon zu einem Azokörper verseift; durch Benzoylieren desselben gelangt man zu einem alkaliunlöslichen Dibenzoat, welches auch durch Benzoylierung des ursprünglichen Benzoylphenylhydrazons erhalten wird:



Daraus folgt, dafs die Körper I, II und III dieselbe Konstitution haben, dafs durch die Verseifung von I keine Konstitutionsänderung bewirkt wurde. Weiter folgt daraus, dafs das hypothetische Monobenzoat aus II mit dem Körper I identisch ist, weil doch aus I und aus II dasselbe Dibenzoat entsteht.

Beide acylierten Körper, das Monobenzoat I sowie das Dibenzoat III, liefern bei der reduktiven Spaltung Benzanilid.

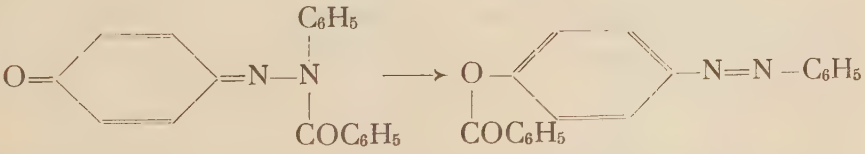
Das Benzoylphenylhydrazon aus dem Dichloramphichinon gehört in die Reihe der Chinonacylphenylhydrazone: diese, hauptsächlich von W. Mc. Pherson untersuchten Verbindungen bilden ein wichtiges Material zur Entscheidung der Konstitutionsfragen der Oxyazokörper. In der letzten Zeit haben sich mehrere Arbeiten mit ihnen beschäftigt.

Für die Oxyazokörper kommt bekanntlich aufser der Formulierung als echte Azokörper und Phenole auch die Auffassung als Chinonhydrazone in Betracht. In der Reihe der p-Oxyazoverbindungen ist diese Frage klar gelöst:

Es liegen folgende für die Konstitution der p-Oxyazoverbindungen stichhaltige experimentelle Tatsachen vor:

1. Die p-Oxyazokörper sind alkalilöslich.

2. Das p-Benzochinonacylphenylhydrazon, welches W. Mc. Pherson[1]) aus Benzochinon und Benzoylphenylhydrazin erhalten hat, ist vollständig verschieden von dem Benzoat des p-Oxyazobenzols; das Benzoylphenylhydrazon wird durch Phenylhydrazin glatt reduziert, durch Zink und Essigsäure wird es in Benzanilid und in p-Amidophenol gespaltet, während das Benzoyl-p-oxyazobenzol gegen Phenylhydrazin beständig ist und durch Reduktion in einen Hydrazokörper übergeführt wird, welcher durch Eisenchlorid wieder den ursprünglichen Azokörper regeneriert. Die Umlagerung des Phenylhydrazons in den Azokörper,



welche A. Willstaetter und H. Veraguth[1]) kennen lehrten, klärte das Verhältnis beider Körper zueinander vollständig auf.

1) Amer. Chem. Journ. 22, 364 [1901]; 25, 485 [1901]; Ber. 28, 2419 [1895].
2) Ber. 40, 1432 [1907].

3. Zwischen dem meta-Oxyazobenzol von Jacobson und Hönigsberger[1]) und dem p-Oxyazobenzol besteht im chemischen Verhalten eine genaue Analogie; das m-Oxyazobenzol kann aber unmöglich chinoïd sein.

4. In letzter Linie wäre auch die von Auwers[2]) gefundene Analogie im kryoskopischen Verhalten der p-Oxyazokörper und der Phenole genannt.

Alle genannten experimentellen Ergebnisse sprechen für die Phenolformel der Oxyazofarbstoffe; für eine Chinonhydrazonformel spricht kein einziger Umstand. Demgemäfs haben sich auch R. Willstaetter[3]), W. Mc. Pherson[4]) und P. Jacobson[5]) im Gegensatz zu der nicht zurückgenommenen Auffassung von A. Hantzsch[6]) dahin ausgesprochen, dafs das p-Oxyazobenzol wie auch seine Äther und Ester echte Azoverbindungen sind. W. Borsche[7]) untersuchte die Kondensationsprodukte aus Benzochinon und Semikarbazid sowie auch mit anderen Hydraziden: Phenylkarbaminsäurehydrazid, Formylhydrazid, Hippurylhydrazid; auf Grund seiner Untersuchungen spricht er die Ansicht aus, dafs diese Kondensationsprodukte p-Oxyazoverbindungen sind, dafs aber manche die Neigung haben, chinonartig zu reagieren: diese Tendenz zur Tautomerie scheint von dem Radikal abhängig zu sein, welches mit der Gruppe $OH—C_6H_5—N=N—$ verbunden ist; bei dem Chinonmonosemicarbazon z. B. ist die Chinonform am meisten begünstigt. Die Äther und Ester der p-Oxyazoverbindungen dagegen hält Borsche für echte Phenolderivate.

Was für das p-Oxyazobenzol gilt, gilt auch für die 1,4-Naphtalinderivate; auch über diese Verbindungen scheint demgemäfs Klarheit vorhanden zu sein.

Nicht so liegen die Verhältnisse auf dem Gebiet der ortho-Oxyazoverbindungen. Diese Körper sind von den schönen Arbeiten der oben genannten Forscher[8]) nicht berührt worden; dagegen haben diejenigen, welche sich mit dem Gebiete dieser technisch so wichtigen Verbindungen eingehend beschäftigt haben, durch Genera-

1) Ber. 36, 4093 [1903].
2) 3) 4) 5) l. c.
6) Ber. 32, 3089 [1899].
7) Annal. d. Chem. 334, 143 [1904]; 340, 85 [1905].
8) Zitat 1) 3) 4) und 7).

lisieren eines jeden einzelnen Versuches sowohl auf diesem Gebiete als auch auf dem der p-Oxyazokörper die gröfste Verwirrung angerichtet; ferner liegen zahlreiche, experimentell unzuverlässige Arbeiten von R. Meldola und seinen Schülern vor, welche in den Lehrbüchern und zusammenfassenden Abhandlungen ohne Kritik verwertet werden.[1])

Indessen hat sich doch recht frühzeitig die Überzeugung festgesetzt, welche von den meisten Lehrenden geteilt zu werden scheint und dem Tatbestand ziemlich genau entspricht: dafs die o-Oxyazokörper im Gegensatz zu den p-Oxyazokörpern als Chinonhydrazone aufzufassen sind. Diese Auffassung trägt vor allem der wichtigen Tatsache Rechnung, dafs die o-Verbindungen, namentlich die Farbstoffe, unter dem Einflufs von Säuren und Alkalien keinen Farbenumschlag erleiden.

Aus dem reichlichen Versuchsmaterial dieses Gebietes will ich nur das anführen, was sich auf die o-Oxyazokörper der Naphtalinreihe bezieht.

1. α-Benzolazo-β-naphtol und β-Benzolazo-α-naphtol sind in Alkali unlöslich.

2. Die Acylierungsprodukte des α-Benzolazo-β-naphtols liefern bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Benzanilid resp. Acetanilid[2]).

3. Die Verbindung aus Benzoylphenylhydrazin und aus β-Naphtochinon ist mit dem Benzoylierungsprodukt des β-Benzolazo-α-naphtols identisch[3]); sie liefert bei der Reduktion eine Hydrazoverbindung und nicht Benzanilid[4]).

4. Das 5-Chlor-6-Oxy-α-Benzoylphenylhydrazon aus Benzoylphenylhydrazin und 1,5-Dichloramphinaphtochinon ist identisch mit dem Benzoylierungsprodukt des 5-Chlor-6-oxy-α-benzolazo-β-naphtols; es liefert bei der reduktiven Spaltung Benzanilid.

5. Die β-Naphtochinonphenylhydrazone sollen mit Diazoverbindungen Disazokörper liefern[5]).

---

1) Meldola u. Morgan, Journ. Soc. 55, 114 [1889]; M. u. Hawkins, Journ. Soc. 63, 923 [1893]; M. u. Buols, Journ. Soc. 63, 930 [1893]; M. u. Hanes, Journ. Soc. 65, 834 [1894]; Weinberg, Ber. 20, 3172 [1887].

2) Goldschmidt u. Brubacher, Ber. 24, 2300 [1891].

3) W. Mc. Pherson, Ann. chem. Journ 22, 364; Ber. 28, 2414 [1895].

4) Goldschmidt u. Loew-Beer, Ber. 38, 1112 [1905].

5) Nölting u. Grandmougin, Ber. 24, 1592 [1891].

6. Das kryoskopische Verhalten der o-Oxyazokörper scheint dem der Hydrazone ähnlich zu sein[1]).

Bevor ich aus diesem Tatsachenmaterial diejenigen Schlüsse über die Konstitution der o-Oxyazokörper ziehe, die mir als die einfachsten, ungezwungensten und die Tatsachen am besten beschreibenden erscheinen, möchte ich noch kurz darüber berichten, wie diese Tatsachen interpretiert worden sind.

Die Versuche 2. haben H. Goldschmidt und Brubacher veranlafst, alle Oxyazoverbindungen als Chinonhydrazone anzusehen. Diese Forscher untersuchten auch die Acylderivate des Benzolazo-p-Kresols und fanden, dafs die Acetylverbindung bei der Reduktion Acetanilid abspaltet, dafs dagegen die Benzoylverbindung eine alkaliunlösliche Hydrazoverbindung liefert. Ich zitiere die Schlufsfolgerung von H. Goldschmidt[2]) wörtlich:

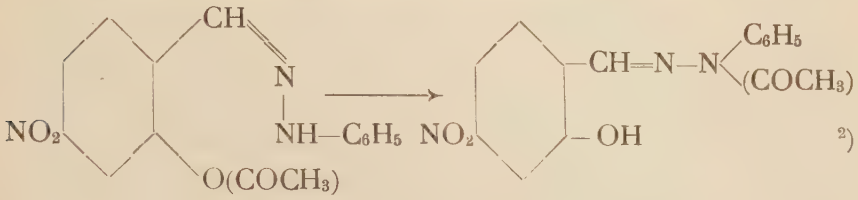
„Da man nun als äufserst unwahrscheinlich betrachten mufste, dafs die Acetyl- und die Benzoylverbindung desselben ortho-Oxyazokörpers verschieden konstituiert sein sollten, die Benzoylverbindung sich aber gerade so verhielt, wie die Acylderivate der p-Reihe, so zog ich daraus den Schlufs, alle Oxyazoverbindungen seien Derivate entweder eines p- oder eines o-Chinons."

Er führte auch später mit A. Pollak[3]) eine solche Formulierung „konsequent" durch.

Die Versuche 3. wurden aber neuerdings von H. Goldschmidt und O. Loew-Beer[4]) dahin interpretiert, dafs sämtliche Oxyazokörper echte Phenole seien. Diese Forscher nahmen dabei an, dafs bei der Bildung des o-Naphtochinonbenzoylphenylhydrazons nach W. Mc. Pherson das Benzoyl vom Stickstoff zum Sauerstoff wandert und dafs auf diese Weise ein echter Phenolester entsteht; daraus kann dann bei der Reduktion die Hydrazoverbindung entstehen. Gegen diese Annahme ist nichts einzuwenden; wie Willstaetter und Veraguth gezeigt haben, finden solche Umlagerungen statt und aufserdem entspricht diese Annahme in diesem Fall dem Verhalten des Körpers. Um jedoch auch das

1) K. Auwers, Ber. 29, 2361 [1896]; derselbe, Ber. 33, 1302 [1900].
2) Ber. 38, 1100 [1905].
3) Ber. 25, 1324 [1892].
4) Ber. 38, 1098 [1905].

Benzolazo-β-naphtol unter ihr Schema hineinziehen zu können, erklärten Goldschmidt und Loew-Beer die Anilidabspaltung bei der Reduktion der Acylderivate dieses Körpers auf diese Weise, dafs das Acyl bei der Reduktion vom Sauerstoff zum Stickstoff wandert. Sie verweisen namentlich auf die Arbeiten von Auwers[1]) und seinen Schülern, welche bei ganz anderen Körpern Wanderungen von Acylen vom Sauerstoff zum Stickstoff bewerkstelligt haben, z. B.



[2])

ferner auf die Beobachtung von Goldschmidt und Pollak (l. c.), welche eine langsame Spaltung der acetylierten Hydrazoverbindung aus p-Chlorbenzolazo-p-kresol in p-Chloracetanilid und Aminokresol unter dem Einflufs des Lösungsmittels beobachtet haben.

Schliefslich sei hier noch die Publikation von K. Auwers[3]) genannt, welcher sich auf Grund der Arbeit von Goldschmidt und Loew-Beer von seinen früheren „kryoskopischen Untersuchungen" und ihren Resultaten lossagte und alle Oxyazokörper gleichfalls für Phenole erklärte.[4])

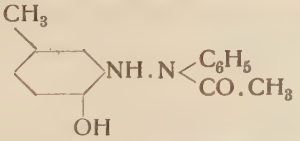
---

1) A. u. Bondy, Ber. 37, 3915 [1904]; A. u. Bürger, Ber. 37, 3929 [1904].

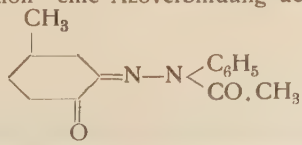
2) Diese Umlagerung bezeichnet Goldschmidt als eine Wanderung nach einem sehr entfernt stehenden Stickstoffatom der orthoständigen Seitenkette.

3) Ber. 40, 1960 (1907).

4) Auwers erwartet, dafs aus einer alkalilöslichen Hydrazoverbindung



durch „vorsichtige Oxydation" eine Azoverbindung der Formel



entstehen müfste; ein Körper, der verschieden sein müfste von seinen bekannten Isomeren, welchen Auwers die Phenolform zuschreibt. Er erhält nur die ge-

Ich glaube, daſs das oben zusammengefaſste Versuchsmaterial in folgender Weise zu interpretieren ist:

1. Aus der Alkaliunlöslichkeit der o-Oxyazoverbindungen folgt, daſs die freien Körper wahrscheinlich Chinonhydrazone, keinesfalls aber Phenole sind.

Über die Alkaliunlöslichkeit einfach hinwegzugehen, wie dies Goldschmidt und Auwers taten, scheint mir höchst unstatthaft. Als man annahm, daſs die p-Oxyazokörper Chinonhydrazone seien, konnte man ihr Verhalten so erklären, daſs sie durch Alkalien zu Phenolen umgelagert werden, mit einem Wort, daſs sie Pseudosäuren sind: zu der entgegengesetzten Ansicht, daſs Phenole durch Einwirkung von Alkalien umgelagert werden, dürfte sich wohl niemand entschlieſsen! Es ist kein Fall bekannt, in dem ein Phenolhydroxyl durch den Einfluſs einer basischen Gruppe seiner Säurefunktion beraubt würde; bis man die Alkaliunlöslichkeit der o-Oxyazokörper auf irgend eine Weise erklärt haben wird, darf man darüber nicht hinweggehen.

Das kryoskopische Verhalten scheint bezüglich der freien Körper für die Hydrazonformel zu sprechen.

2. Aus den Versuchen 2., 3., 4. und 5. geht hervor, daſs α-Benzolazo-β-naphtol und β-Benzolazo-α-naphtol in ihrem chemischen Verhalten absolut verschieden sind.

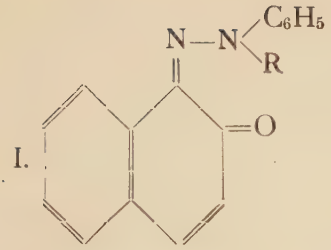
Das α-Benzolazo-β-naphtol ist unter allen Umständen ein Chinonhydrazon — seine Acylderivate sind es ebenfalls, wie das Verhalten bei der Reduktion beweist.

Das β-Benzolazo-α-naphtol reagiert tautomer; seine Acylderivate sind echte Azokörper, was durch das Verhalten bei der Reduktion bewiesen wird.

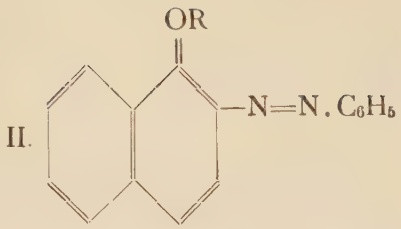
Beide Körper lassen sich nicht nach einem Schema betrachten; sie entsprechen den beiden Typen:

---

wöhnliche, bekannte Form. Nun hat aber Auwers zur „vorsichtigen Oxydation“ „Eisenchlorid resp. Sublimat in ätherischer Lösung“ angewandt. Ich glaube, daſs man kaum ein energischeres Umlagerungsmittel für ein Acylphenylhydrazon finden könnte als die ätherische Salzsäure, welche sich bei dieser Oxydation bildet.



I.

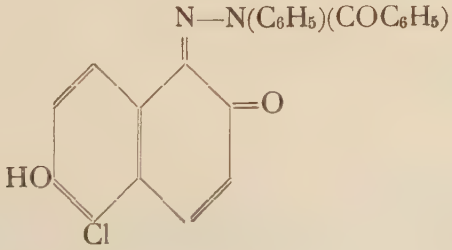


II.

Das entgegengesetzte Verhalten bei der Reduktion erhöht die Beweiskraft dieses Verhaltens. Wollte man die Spaltung des acylierten Benzolazo-β-naphtols mit Hilfe der Annahme von Goldschmidt erklären, daſs die Acylgruppe bei der Reduktion wandert, so würde sich die Frage ergeben, warum diese Wanderung bei der Reduktion des benzoylierten β-Benzolazo-α-naphtols unterbleibt. Ferner müſste man annehmen, daſs in dem Falle des Benzoylphenylhydrazons aus dem Benzoylphenylhydrazin und Dichloramphinaphtochinon die Benzoylgruppe bei der Kondensation zum Sauerstoff wandert, bei der Reduktion zum Stickstoff zurückgeht — eine komplizierte und sehr willkürliche Annahme, die einer experimentellen Begründung ermangelt. — Die α- und die β-Stellen im Naphtalin sind so verschieden, daſs ein Unterschied beider Typen I und II wohl begründet erscheint.

Der Körper I wäre demgemäſs im Gegensatz zu seinem jetzigen Namen als β-Naphtochinonphenylhydrazon, der Körper II als β-Benzolazo-α-naphtol zu bezeichnen.

Dieser Überlegung und dem Verhalten bei der Reduktion entsprechend glaube ich, für das Benzoylphenylhydrazon aus dem Dichloramphichinon die Formulierung



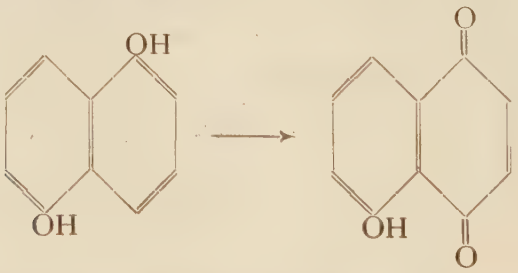
beibehalten zu können.

---

9. Die Oxydation von 1,5-Dioxynaphtalin und über Juglon.

In der Absicht, das 1,5-Naphtochinon

darzustellen, unternahm ich Oxydationsversuche mit 1,5-Dioxynaphtalin; die Einwirkung von trockenem Bleisuperoxyd auf eine absolut trockene benzolische Lösung des 1,5-Dioxynaphtalins führte zu einem Chinon, welches ich jedoch bald als das 5-Oxy-p-Naphtochinon, das sogenannte Juglon, erkannt habe.



Die Oxydation von nichtsubstituierten oder einseitig substituierten aromatischen Verbindungen zu chinoïden ist bei den p-Chinonen fast aller Reihen mittels verschiedener Reagentien ausgeführt worden.

Kempf[1]) gewann das Benzochinon aus Benzol durch elektrolytische Oxydation einer Emulsion von Benzol in verdünnter Schwefelsäure an Bleianonden; derselbe Forscher fand, dafs Benzol durch Silberoxyd in Gegenwart von Salpetersäure sehr energisch zu Benzochinon oxydiert wird[2]).

Die Oxydation von Anilin durch Chromsäure zu Chinon ist wohlbekannt; ebenso dafs die Kohlenwasserstoffe der kondensierten Ringsysteme Naphtalin, Anthracen und Phenanthren durch Chromsäure in ihre Chinone übergeführt werden. Auch das 1,5-Dioxynaphtalin wurde durch Beruthsen und Semper[3]) mittels Chromsäure in Juglon übergeführt.

Die Oxydation des Dioxynaphtalins mittels Bleisuperoxyd unter Ausschlufs von Wasser ist insofern interessant, als sie den merkwürdigen Reaktionsmechanismus bei den Oxydationen mittels Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung wieder in einem neuen Lichte zeigt.

Bei der Oxydation von Hydrochinonen mittels Silberoxyd haben R. Willstaetter und A. Pfannenstiel (l. c.) beobachtet, dafs sich zuerst ein Silbersalz der Phenole bildet, welches dann in Chinon und Silber zerfällt; bei den Diaminen scheint dasselbe der Fall zu sein.

Zur Erklärung der Wirkungsweise des Bleisuperoxyds könnte man annehmen, dafs sich zunächst Salze des vierwertigen Bleis mit den Phenolen bilden, welche dann in Chinon und Bleioxyd zerfallen[4]).

Indessen ist der Reaktionsverlauf in jedem Fall so verschieden, dafs ich nicht glaube, mit einer einfachen Erklärung auskommen zu können. Wie verschieden die Bedingungen gewählt werden müssen, möge diese Zusammenstellung zeigen:

L. Kalb (l. c.) behandelte bei der Darstellung von Diphenochinon das Diphenochinhydron mit überschüssigem Superoxyd in der Hitze; aus dem Schlamm extrahierte er insgesamt 50—60% der theoretischen Menge.

---

1) D.R.P. 117, 251.

2) Ber. 38, 3963 [1905].

3) Ber. 20, 939.

4) Ich halte indessen das vierwertige Blei nicht für fähig, als Base zu fungieren; die sog. Salze des vierwertigen Bleis, wie z. B. das Tetrachlorid scheinen mir den Tetrachloriden des Kohlenstoffs, Silicium, Zinn nahe zu stehen und eher als „Säurechloride“ anzusehen zu sein.

M. Benz (l. c.) extrahierte aus viel weniger Bleisuperoxyd gegen 70% der theoretisch möglichen Menge Stilbenchinon.

Ich habe bei der Darstellung des amphi-Naphtochinons eine möglichst kurze Einwirkung eines grofsen Überschusses benutzt; bei längerer Einwirkung verschwand alles aus der Lösung, aus dem Schlamm konnte nichts extrahiert werden.

Bei der Oxydation zum Juglon erwies sich die Ausbeute als abhängig von der Menge des Lösungsmittels und des Oxydationsmittels: 5 g und ein halbes Gramm Dioxynaphtalin lieferten in einem Liter Benzol und mit 100 g Bleisuperoxyd die gleiche Menge 0,15 g Juglon; die Dauer der Oxydation war sehr lang, nach etwa sechs Stunden erreichte die Ausbeute ihr Maximum und ging dann nicht mehr herunter.

Wie ist nun dieser Reaktionsverlauf zu deuten? Zunächst ist es klar, dafs er sich nur in der Oberfläche des Superoxyds vollzieht. Die Bindung des Hydrochinons an das feste Oxydationsmittel kann man sich entweder durch Salzbildung oder durch mechanische Absorption wie bei der Tierkohle. Dann erfolgt ein Zerfall des Salzes oder die Oxydation der absorbierten Substanz — das gebildete Bleioxyd aber bindet noch vorhandenes Hydrochinon, Chinhydron oder gebildetes Oxychinon; das Chinon bleibt in der Lösung.

Deshalb ist ein so grofser Überschufs des Oxydationsmittels notwendig: denn ist alles Hydrochinon nicht sofort vom Bleisuperoxyd gebunden worden, so wird das Oxydationsmittel sowie auch das Hydrochinon durch das entstandene Bleioxyd der Reaktion als Bleiphenolat entzogen.

Die geringe Ausbeute bei der Darstellung von amphi-Naphtochinon wie von Juglon ist wahrscheinlich so zu erklären, dafs sich auch bei längerer Einwirkung von Bleisuperoxyd auf 2,6-Dioxynaphtalin ein Oxychinon bildet, welches als starke Säure vom Bleioxyd fest gebunden wird[1]). Die merkwürdige Abhängigkeit der Ausbeute an Juglon von der Konzentration der Lösung kann ich mir indessen nicht erklären.

Die Ausbeute bei normalem Verlauf der Oxydation (ohne Bildung von Oxychinon) ist abhängig von dem Verhältnis der drei Reaktionen:

1) Wird ein Oxychinon gebildet, so entstehen für jedes Molekül zwei Moleküle der Base gemäfs der Gleichung:

$$C_{10}H_8O_2 + 2PbO_2 = C_{10}H_6O_3 + H_2O + 2PbO.$$

1. Bindung des Phenols durch Bleisuperoxyd,
2. Zerfall in Bleioxyd und Chinon,
3. Bindung des Phenols durch Bleioxyd.

Je schneller man die Reaktionen 1. und dann 2. gestalten kann, um so vorteilhafter mufs die Ausbeute sein.

Das Juglon ist schon von vielen Forschern ausführlich untersucht worden[1]).

Nachdem Braconnot[2]) und Buchner[3]) den färbenden Stoff der Wallnüsse vergeblich zu isolieren versucht hatten, gelang es Vogel und Reischauer[4]), einen kristallisierten Körper zu isolieren, welchen sie zuerst Nucin, später Juglon nannten. C. Reischauer[5]) analysierte dann das Juglon und stellte die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ als wahrscheinlich auf; er machte auch darauf aufmerksam, dafs das von Phipson[6]) gefundene Regianin mit dem Juglon identisch sein dürfte, was dieser auch bestätigte[7]). Später beschäftigten sich einerseits Beruthsen und Semper, andererseits Mylius mit dem Juglon; Beruthsen und Semper untersuchten hauptsächlich das Juglon, Mylius das in den frischen Nüssen vorhandene Hydrojuglon und von diesem ausgehend auch das Juglon. Diesen Forschern verdanken wir auch die vollständige Aufklärung der Konstitution des Juglons.

---

1) Im Handbuch von Beilstein bestehen bezüglich der Bildungsweisen von Juglon Irrtümer. Erstens ist die Angahe von H. Erdmann (Ann. 247, 357 [1888]), dafs sich Juglon aus peri-Dioxynaphtalin durch Oxydation mit Chromsäure bildet, irrtümlich; an der betreffenden Stelle der Erdmannschen Abhandlung wird auf die Arbeit von Beruthsen und Semper hingewiesen (Ber. 20, 934 [1887]) und dies veranlafste offenbar den Verfasser des Kapitels Juglon im Beilstein, die Bildungsweise von Juglon aus peri-Dioxynaphtalin Beruthsen und Semper zuzuschreiben. Zweitens ist die Angabe in demselben Handbuch, Juglon bilde sich nach Kowalski aus Naphtochinon in alkalischer Lösung an der Luft (Ber. 25, 1660 [1892]), unrichtig; dieser Autor erwähnt nur das gewöhnliche Oxynaphtochinon als Oxydationsprodukt des α-Naphtochinons.

2) Ann. Chim. et phys. 74, 306.

3) Repertorium, 79, 355.

4) J. B. 1856, 693, ibid. 1858, 533.

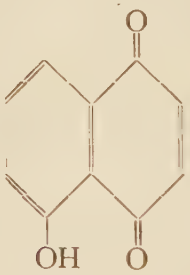
5) Ber. 10, 1542 [1877].

6) Chem. News. 20, 116 [1869].

7) Chem. News. 52, 39 [1885].

Zuerst zeigte Beruthsen[1]), dafs in dem Juglon ein Chinon der Naphtalinreihe vorliegt, indem er es durch Zinkstaubdestillation in Naphtalin überführte. Mylius[2]) fand, dafs in allen grünen Teilen des Nufsbaumes zwei isomere Trioxynaphtaline vorhanden sind, von welchen eines, das α-Hydrojuglon, durch Oxydation leicht in Juglon übergeht und sich durch Destillation in sein Isomeres, das β-Hydrojuglon überführen läfst; er fand, dafs beide Hydrojuglone identische Acylderivate bilden, durch deren Verseifung man β-Hydrojuglon erhält. Durch Oxydation erhielt Mylius aus dem Juglon ein Dioxychinon, das Oxyjuglon; er untersuchte auch den Abbau durch Kalischmelze des α-Hydrojuglons und fand unter deren Produkten m-Oxybenzoesäure.

Indessen verfolgten Beruthsen und Semper[3]) den Abbau des Juglons durch Oxydation, sie oxydierten es mittels Salpetersäure zu Dinitro-o-oxyphtalsäure und durch Wasserstoffsuperoxyd zu o-Oxyphtalsäure. Durch alle diese Reaktionen wurde bewiesen, dafs die Sauerstoffatome des Juglons auf zwei Kerne verteilt sind und dafs das Hydroxyl in α-Stellung steht; hiemit war die Formel



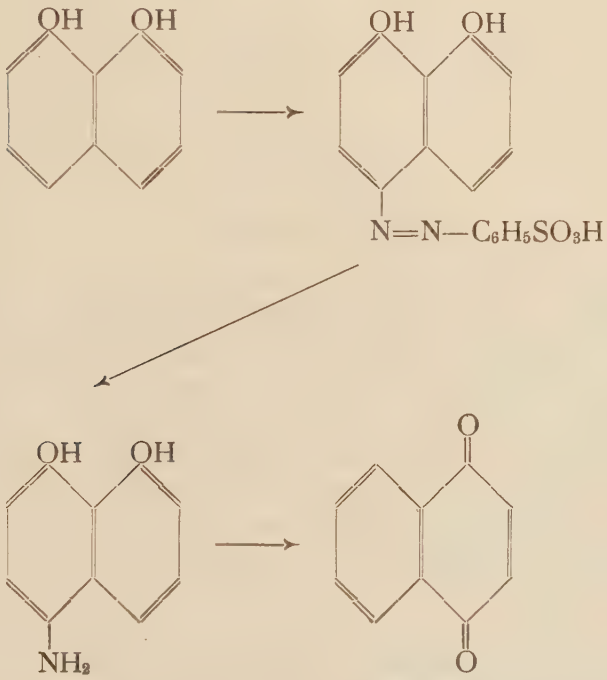
nahegelegt; Beruthsen und Semper[4]) bewiesen sie durch die Synthese des Juglons, welche sie durch Oxydation des 1,5-Dioxynaphtalins ausführten.

Dieser letzteren Reaktion entspricht offenbar die Oxydation des 1,5-Dioxynaphtalins mittels Bleisuperoxyd; da indessen mein Juglon und das daraus erhaltene α-Hydrojuglon in einigen geringfügigen Punkten mit den Angaben der Literatur nicht übereinstimmten und eine exakte Identifizierung infolge der Undeutlichkeit des

1) Ber. 18, 1945 [1885].
2) Ber. 17, 2411 [1884]; 18, 463, 2567 [1885]; Habilitationsschrift, Freiburg i B.
3) Ber. 18, 203 [1885]; 19, 164 [1886].
4) 20, 924 [1887].

Schmelzpunktes unsicher ist, stellte ich zu genauem Vergleiche auf anderen Wegen Juglon dar.

Ich oxydierte 1,5-Dioxynaphtalin nach Beruthsen und Semper, stellte Juglon nach Mylius aus Wallnüssen dar und arbeitete schliefslich, einer kurzen Andeutung von Friedländer und Silberstern[1]) folgend, eine neue Synthese des Juglons aus 1,8-Dioxynaphtalin aus, welche das 1,8-Dioxy-4-amidonaphtalin als Zwischenprodukt benützt:



Diese Methode eignet sich für präparative Gewinnung des Juglons von allen Methoden am besten.

Die Präparate, welche ich auf diesen Wegen erhalten habe, sowie ihre Reduktionsprodukte erwiesen sich schliefslich als identisch.

1) Monatshefte 23, 515 [1902].

III. Experimenteller Teil.

1. Dioxynaphtaline.

a) 2,6-Dioxynaphtalin.[1])

Von den unten angeführten Autoren scheinen nur Armstrong und Graham sowie auch Emmert reines 2,6-Dioxynaphtalin in den Händen gehabt zu haben; die genaueste Beschreibung rührt von A. Emmert her, der es durch Kalischmelze der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer gewann; Armstrong und Graham hatten die β-β-Disulfosäure des Naphtalins als Ausgangsmaterial benutzt. Ich wählte das Verfahren von Emmert und ging von technischen Präparaten der „Schäfferschen Säure" aus, die von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. sowie Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. Herrn Prof. Dr. R. Willstaetter zur Verfügung gestellt worden sind.

Das saure Natriumsalz der Säure wurde durch Eindampfen mit Alkali (250 g Salz mit 40 g NaOH in einem halben Liter Wasser) in das Dinatriumsalz übergeführt, in staubtrockenem Zustand fein pulverisiert und dreimal mit der dreifachen Menge 90prozentigem Sprit ausgekocht. Auf diese Weise von der β-Naphtol-8-Sulfosäure befreites Präparat wurde der Kalischmelze unterworfen.

80 g Dinatriumsalz wurden in 240 g Ätzkali bei 220° eingetragen; bei 260° fängt die Schmelze an zu schäumen und man kann

1) Emmert, Ann. 241, 369 [1887]; Armstrong u. Graham, Jour. Chem. Soc. 39, 140 [1881]; Dusart, Ann. 144, 124 [1867]; Darmstaetter u. Wichelhaus, Ann. 152, 306 [1869].

mit dem Erhitzen nur langsam fortschreiten. Sobald die Schmelze bei 300° ruhig wird, steigert man die Temperatur rasch auf 320° und erhitzt nun die vollständig homogene, Blasen werfende Schmelze unter starkem Rühren 15 Minuten lang bis auf 350°.

Ich lasse gewöhnlich die Schmelze unter einer evacuierten Glocke erkalten; dadurch wird sie weniger oxydiert und der Kuchen bildet dann eine schlackige, mit Blasen durchsetzte Masse, welche sich beim Aufschliefsen leichter zerkleinern und auflösen läfst als ein dichter, kristalliner Kuchen.

Die Schmelze wird in 1½ Liter Wasser aufgelöst (diese Menge ist erforderlich, damit bei Zimmertemperatur kein Chlorkalium auskristallisiert) und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; dann wird aufgekocht, Tierkohle zugesetzt, um das in der Hitze flüssige Harz zusammenzuballen und heifs koliert. Aus dem Filtrat kristallisiert das Dioxynaphtalin fast vollständig, aber sehr unrein aus; der Schmelzpunkt liegt bei 190° und kann durch Umkristallisieren aus Wasser, durch Fällen einer ätherischen Lösung mit Petroläther nur unwesentlich erhöht werden. Folgendes Verfahren führt rasch zum Ziel: man nimmt das Rohprodukt in 1 Liter Äther auf und schüttelt die braune Lösung mit kleinen Portionen einer sehr verdünnten Natronlauge (je 1 ccm doppelnormaler Lauge auf 100 ccm Wasser, dann nur einige Tropfen) aus. Die alkalische Schicht färbt sich anfangs schwarzbraun, dann hellt sich ihre Farbe zugleich mit der Farbe der ätherischen Schicht auf. Sobald die letztere nur schwach gelblich gefärbt ist und die alkalische Flüssigkeit sich beim Durchschütteln nur schwach rötlich mit starker blauer Fluoreszenz anfärbt, ist die Reinigung fertig. Die ätherische Lösung wird mit Säure und Wasser gewaschen, mit Kupfersulfat getrocknet und nach starkem Einengen mit Petroläther gefällt. Smp. 215° korr.

Zur weiteren Reinigung ist es zweckmäfsig, das Dioxynaphtalin aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle und etwas Zinnchlorür umzukristallisieren. Ein kleiner Aschengehalt läfst sich schliefslich beseitigen, wenn man das Präparat in sehr wenig Alkohol oder Aceton heifs auflöst (Holzgeist ist sehr geeignet) und nach dem Filtrieren durch Zusatz von Wasser oder Petroläther abscheidet. Nach allen diesen Reinigungsoperationen erhielt ich nur 10 g von einem vollkommen farblosen und reinen Produkt von konstantem Schmelzpunkt 218° (korr.).

Aus dem Alkaliauszug und den Mutterlaugen läfst sich keine nennenswerte Menge reinen Materials mehr isolieren.

Ich habe auch gelegentlich mit technischen Präparaten vom 2,6-Dioxynaphtalin gearbeitet, welche ich den oben genannten Firmen verdankte. Sie mufsten mindestens dieselbe umständliche Reinigung durchmachen, wie die selbstdargestellten. Da sie meistens viel β-Naphtol enthielten, schaltete ich zwischen die Behandlung mit Alkali und das Umkristallisieren aus Wasser ein wiederholtes Auskochen mit Benzol ein; in diesem Lösungsmittel ist β-Naphtol sehr leicht, 2,6-Dioxynaphtalin nur wenig löslich.

Das reine 2-6Dioxynaphtalin ist in dunklen Gefäfsen unbegrenzt haltbar; im Lichte oxydiert es sich und wird grau. Die Substanz bildet nach Emmert (l. c.) Blättchen vom Schmelzpunkt 215—216°; ich fand den Schmelzpunkt konstant bei 218° korr. (bei 215° erweichend). Die charakteristische Kristallform ist die rhombenförmige Tafel; durch Verdunsten einer wässerig-methylalkoholischen Lösung habe ich zentimeterlange, dicke, glänzende Tafeln erhalten, welche vorzüglich ausgebildet waren. Manchmal treten auch lanzettartige Wachstumsformen, kreuzförmige Durchwachsungen und mitunter lange, sägeförmige Aggregate auf.

In heifsem Wasser ist das 2,6-Dioxynaphtalin leicht löslich; bei 14° löst 1 Liter Wasser 1,08 g. In Alkohol, Holzgeist, Aceton löst es sich schon in der Kälte spielend leicht; sehr leicht in Äther und Eisessig. Petroläther löst gar nicht; zum Umkristallisieren eignet sich am besten Wasser.

Die Lösung in Alkalilauge ist anfangs ganz farblos, aber sie zeigt starke, blaue Fluoreszenz; an dieser Erscheinung kann man noch Spuren der Verbindung erkennen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe ohne einzuwirken; durch Wasser wird unverändertes Dioxynaphtalin ausgefällt. Mit Wasserdampf ist das Dioxynaphtalin nicht flüchtig; oberhalb des Schmelzpunktes sublimiert es, diese Eigenschaft eignet sich jedoch zur Reinigung nicht, denn nur ganz reine Präparate zersetzen sich beim Schmelzen nicht.

Der Staub des Dioxynaphtalins reizt die Schleimhäute lebhaft.

Gegen Oxydationswirkungen ist das 2,6-Dioxynaphtalin sehr empfindlich; wie F. Sachs[1]) gefunden hat, liefert es mit den meisten Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk usw., Produkte von schwankender Zusammensetzung, die ungefähr $(C_{10}H_6O_2)_1$ betragen soll. Es sei noch hinzugefügt, dafs mit Ferri-

1) Ber. 39, 3006 [1907].

cyankalium und Alkali ein hochmolekulares Produkt entsteht, dessen Eisengehalt durch Behandlung mit Säuren nicht beseitigt wird. Jod wirkt in mineralsaurer Lösung nicht ein, in Gegenwart von Alkali oder solchen Substanzen, welche, wie Alaun, als schwache Säure wirken, oxydiert es momentan.

Dimethyläther $C_{10}H_6(OCH_3)_2$.

Aus dem 2,6-Dioxynaphtalin der Dimethyläther beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung mit Dimethylsulfat und Zutröpfeln von verdünnter Natronlauge.

Er kristallisiert aus Benzol in rhombenförmigen Blättchen, aus Alkohol in länglichen Tafeln vom Schmelzpunkt 150°.

0,1354 g Sbst.: 0,3808 g CO_2, 0,0766 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber.: C 76,56, H 6,43%.

Gef.: C 76,70, H 6,33%.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aceton und heifsem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Sie ist alkaliunlöslich; konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv orangegelber Farbe, welche an der Luft vorübergehend grün, dann wieder gelb wird. Nur aus der frischen Lösung fällt Wasser unveränderten Äther.

Die Substanz besitzt einen nerolinartigen Geruch.

b) 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin.

Zur Gewinnung von 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin habe ich das 2,6-Dioxynaphtalin in der Weise chloriert, wie dies Zincke und seine Schüler in einigen Fällen bei der Chlorierung von Naphtalinderivaten getan haben[1]): durch Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des Phenols. Es ist nicht nötig, von ganz reinem Dioxynaphtalin auszugehen; selbst aus ziemlich unreinen, dunklen Präparaten erhält man direkt ein reines Chlorierungsprodukt.

2,6-Dioxynaphtalin wird in der zwanzigfachen Menge Eisessig gelöst und in die lauwarme Lösung Chlor eingeleitet; selbst der schnellste Chlorstrom wird quantitativ absorbiert, es entweicht nur Salzsäure. Die Lösung färbt sich blaugrün und es scheidet sich nach einiger Zeit eine reichliche Menge weifser Nadeln ab. Das Ende der Reaktion kann man entweder an der Gewichtszunahme feststellen, oder daran erkennen, dafs die allmählich viel tiefer gewor-

1) Clausius, Ber. 23, 526 [1890]; Zincke u. Fries, Ann. d. Chem. 334, 353 [1904].

dene blaugrüne Farbe der Mutterlauge einen Stich ins Gelbe bekommt — Chlorgeruch tritt noch lange nicht auf.

Die abgeschiedene weifse Kristallmasse wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen; man erhält so 18 g Chlorierungsprodukt, nach dem Trocknen über Alkali beträgt jedoch die Ausbeute nur 12 g aus 15 g Dioxynaphtalin. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Einengen im Vacuum und Fällen durch Wasser oder Petroläther noch 8 g Dichlordioxynaphtalin.

Das 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin kristallisiert aus Eisessig mit zwei Molekülen Essigsäure; das Rohprodukt mufs deshalb an der Luft oder über Natronkalk von dem Kristallösungsmittel befreit werden. Die verwitterten Nadeln lösen sich in heifsem Benzol leicht auf; beim Erkalten kristallisiert das reine 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin in dicken, klaren, glänzenden, sechsseitigen Tafeln; sie scheinen mir ihrer äufseren Form nach zu der rhombisch-pyramidalen Klasse zu gehören und aus einer Kombination der rhombischen Pyramide mit dem Makrodoma und einem oberen und unteren Pedion zu bestehen.

Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 223,5° (korr.).

0,1866 g Sbst.: 0,2329 g AgCl,
0,1994 g Sbst.: 0,3854 g CO_2 und 0,0495 g H_2O.
$C_{10}H_6O_2Cl_2$. Ber.: C 52,42 H 2,64 Cl 30,97%.
Gef.: C 52,71 H 2,77 Cl 30,86%.

Das Dichlordioxynaphtalin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich, jedoch schwerer als das 2,6-Dioxynaphtalin; leichter als dieses in heifsem Benzol. Alkalische Lösungen fluoreszieren nicht; sie sind luftbeständiger als die des Dioxynaphtalins und färben sich nur langsam schwach grünlich.

Als Unterschied gegenüber der Muttersubstanz ist hervorzuheben, dafs sich das Dichlordioxynaphtalin in konzentrierter Schwefelsäure nicht auflöst und überhaupt nicht verändert wird.

Rauchende Salpetersäure löst die Substanz spielend leicht auf; unter Entwicklung von Wärme und nitrosen Dämpfen verläuft eine stürmische Reaktion; beim Erkalten kristallisiert ein schöner, leuchtend gelbroter, stickstoffhaltiger Körper aus.

Bleisuperoxyd in benzolischer Suspension oxydiert das chlorierte Dioxynaphtalin leicht zum Dichloramphinaphtochinon.

Diacetat $C_{14}H_{20}O_4Cl_2$. Diese Verbindung entsteht aus Dichlordioxynaphtalin und Acetanhydrid mit etwas H_2SO_4; sie kristallisiert

in regelmäfsigen viereckigen Tafeln, wahrscheinlich rhombisch. Schmelzpunkt 179°; alkaliunlöslich.

0,1548 Sbst.: 1390 g AgCl.

$C_{14}H_{20}O_4Cl_2$. Ber.: Cl 22,65%.
Gef.: Cl 22,20%.

Die Konstitution des 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalins ist nicht vollständig bewiesen. Die Stelle des einen Chloratoms geht daraus hervor, dafs aus dem Dichloramphinaphtochinon und Benzoylphenylhydrazin unter Abspaltung von Salzsäure ein Chloroxynaphtochinonbenzoylphenylhydrazon entsteht. Die Stelle des anderen Chloratoms kann auf Grund der Substitutionsregelmäfsigkeiten und aus Symmetriegründen angenommen werden und zwar mit gröfster Wahrscheinlichkeit; bewiesen ist sie jedoch nicht.

Kristallessigsäure.

Wie oben erwähnt, kristallisiert das 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin aus Eisessig mit Kristallessigsäure. Die aus Benzol umkristallisierte Substanz löst sich leicht in heifsem Eisessig und kommt beim Erkalten fast vollständig in langen, weifsen Nadeln heraus. Diese sind anfangs klar, verlieren aber an der Luft und sehr schnell im Exsiccator über Natronkalk die Essigsäure; dann sind sie weifs und undurchsichtig und haben ein typisch verwittertes Aussehen.

Auf Ton und zwischen Filtrierpapier sorgfältig abgepreſste Präparate wurden für die folgenden Analysen verwendet:

I. 0,7095 g Sbst. verloren über Alkali 0,2533 g,
II. 0,5193 g Sbst. verloren über Alkali 0,1868 g.

$C_{10}H_6O_2Cl_2 . 2C_2H_4O_2$. Ber.: $2C_2H_4O_2$ 34,40%.
Gef.: I. 35,70, II 35,97%.

Ganz ähnlich wie das 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin verhält sich auch das 1,4-Dichlor-2,3-dioxynaphtalin von Th. Zincke und K. Fries[1]) was zu der Beschreibung dieser Autoren nachzutragen ist. Wenn man in eine Eisessiglösung von derselben Konzentration, welche von Zincke und Fries angegeben wird, Chlor einleitet, so scheidet sich das Chlorierungsprodukt genau wie bei dem 2,6-Dioxy-

---

1) l. c.

naphtalin mit 2 Molekülen Essigsäure in langen weifsen Nadeln aus, die an der Luft verwittern und äufserlich von dem Derivat des 2,6-Dioxynaphtalins nicht zu unterscheiden sind.

I. (Rohprodukt) 2,0364 g Sbst. verloren über Alkali 0,6554 g.
II. (Umkristallisiert) 2,1681 g Sbst. verloren über Alkali 0,7361 g.

$C_{10}H_6O_2Cl_2 . 2C_2H_4O_2 : 2C_2H_4O_2$. Ber.: 34,40%.
Gef.: I. 32,2 %, II. 33,95%.

Das dritte αα-Dichlor-ββ-dioxynaphtalin, welches je ein Chlor-Hydroxyd in ortho-Stellung enthält, ist das 1,8-Dichlor-2,7-dioxynaphtalin von Clausius[1]); dieser Körper kristallisiert ohne Essigsäure aus Eisessig: ich habe mich davon überzeugt.

Das Auftreten der Essigsäure als Kristallessigsäure ist eine sehr seltene Erscheinung. Latschinoff[2]) fand, dafs Choleïnsäure, welche übrigens alle möglichen Lösungsmittel bindet, auch mit Essigsäure zu kristallisieren vermag; sie ist aber so fest gebunden, dafs sich aus Präparaten, die über Ätzkali getrocknet wurden, die Essigsäure erst beim Destillieren im Vacuum entfernen liefs (9%, für 1 Mol. $C_2H_4O_2$ berechnet 12%).

Nach einer Angabe von Bialobrzeski[3]) sollen auch Haeminkristalle die Essigsäure binden; diese Angabe ist aber durch Arbeiten von Nencki und Zaleski[4]) sowie von Küster[5]) widerlegt worden.

Nimmt man auch an, dafs das Auftreten der Kristallessigsäure in vielen Fällen übersehen worden sein könnte, so ist ihre Bindung durch die zwei beschriebenen, einander so ähnlichen und verwandten Dichlordioxynaphtalinen sehr auffallend.

c) Weitere Chlorierung des 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalins.

Läfst man auf die Eisessiglösung des 2,6-Dioxynaphtalins, nachdem sich das oben beschriebene Chlorierungsprodukt abgeschieden hat, weiter Chlor einwirken, so geht die blaugrüne Farbe der Lösung über Braun in ein starkes, reines Gelb über; die ausgeschiedene Sub-

1) l. c.
2) Ber. 20, 1046 [1887].
3) Ber. 29, 2842; Arch. de sciences biol. 5, 233; Archiv f. exp. Path 20, 328.
4) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 396.
5) Z. f. physiol. Chem. 40, 391.

stanz wird allmählich aufgezehrt. Dann beginnt die Flüssigkeit nach Chlor zu riechen.

Aus einer solchen Lösung kristallisiert im Laufe von einigen Tagen ein farbloser Körper in viereckigen Tafeln aus. Derselbe liefert mit Bleisuperoxyd in benzolischer Suspension ein schönes, rotgelbes Chinon, welches in dicken rhombischen Tafeln kristallisiert und Reaktionen des amphi-Naphtochinons zeigt; es bläut Guajakharzlösung, oxydiert Jodwasserstoff und Hydrocoerulignon sehr energisch.

Fällt man die durch Chlorierung gewonnene gelbe Lösung mit Wasser, so bekommt man einen eigelben Niederschlag, der aus einem Gemisch zu bestehen scheint. Löst man die gut gewaschene und getrocknete Masse in warmem Alkohol auf, so geht er mit tief rotbrauner Farbe in Lösung und es kristallisiert in der Hitze aus der stark salzsauren Flüssigkeit ein neuer Körper in schön ausgebildeten, dicken, blauroten, rhomboïden Tafeln.

Ein ganz ähnliches Produkt erhält man, wenn man den Niederschlag in Äther auflöst; die Lösung ist anfangs hell, färbt sich im Laufe einiger Stunden braunrot und im Laufe von einigen Tagen kristallisiert ein Körper aus, welcher dem oben genannten ganz ähnlich aussieht. Die Mutterlauge enthält Salzsäure.

Die beiden Körper erscheinen makroskopisch blaurot, im Mikroskop granatrot. Die Kristallformen können als dicke rhomboïde Tafeln oder als flache Prismen angesehen werden. Sie sind in Benzol mit orangegelber Farbe leicht löslich, sehr schwer löslich in Alkohol und in Äther. Sie zeigen die typischen Oxydationswirkungen des Benzochinons, bläuen Guajakharztinktur, oxydieren Jodwasserstoff und Hydrocoerulignon und werden von Phenylhydrazin unter starker Stickstoffentwicklung reduziert.

Die Lösung scheint ein höher chloriertes 2,6-Dioxynaphtalin enthalten zu haben, welches durch Chlor zum Teil in das entsprechende Chinon übergeführt wurde. Die Einwirkungsprodukte des Alkohols und des Äthers auf die chlorierte Masse scheinen durch Austausch von Chloratomen gegen die Äthoxygruppe entstanden zu sein; die Halogenatome in Chinonen sind stets leicht beweglich und lassen sich gegen verschiedene Radikale leicht austauschen und das Amphichinon scheint dem Benzochinon in dieser Beziehung mindestens gleichzukommen: dies geht aus seiner Reaktion mit Benzoylphenylhydrazin hervor. Die beiden beschriebenen blauroten Körper scheinen demnach Chloräthoxyamphinaphtochinone zu sein.

d) 1,5-Dioxynaphtalin. [1])

Dieses Dioxynaphtalin ist schon von vielen Autoren untersucht und beschrieben worden; ich habe dazu wenig hinzuzufügen. Ich benützte ein Präparat, welches ich der Freundlichkeit der Farbenfabrik vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld verdanke.

Zur Reinigung wurde das rohe technische Produkt mit 200 Teilen Wasser unter Zusatz von Zinnchlorür und reichlich Tierkohle eine halbe Stunde lang gekocht und dann heifs abkoliert.

Aus der farblosen Flüssigkeit scheidet sich beim schnellen Abkühlen das Dioxynaphtalin in fast farblosen, langen Prismen aus; bei langsamem Abkühlen fällt das spärlich gelöste Dinaphtylderivat mit aus. Man erhält so aus 30 g Rohprodukt 20 g reines Dioxynaphtalin vom Schmelzpunkt 253°. Einen geringen Aschengehalt und das Dinaphtylderivat kann man entfernen, indem man das Präparat in wenig Äther auflöst, filtriert und mit Petroläther fällt. Vollständig farblose Prismen vom Schmelzpunkt 254° (nach Bernthsen und Semper über 200°, nach G. Schultz 250°). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol und Wasser.

Das 1,5-Dioxynaphtalin unterscheidet sich von den ββ-Dioxynaphtalinen in seinem Verhalten gegen Chlor; das Halogen wirkt hier anscheinend nur oxydierend. Beim Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des 1,5-Dioxynaphtalins wie auch des 1,8-Dioxynaphtalins sofort schmutzigbraune amorphe Massen aus. Die Wirkung eines orthoständigen β-Hydroxyls im Naphtalinmolekül scheint von der eines paraständigen α-Hydroxyls sehr verschieden zu sein.

e) 1,8-Dioxynaphtalin. [2])

Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich die Methode von H. Erdmann, die Kalischmelze des Naphtsultons; ich habe sie nur insofern abgeändert, dafs ich dem Ätzkali gar kein Wasser zusetze, während Erdmann auf 30 g Kali 10 g Wasser zusetzt. Diese Änderung des Verfahrens verkürzt beim Verschmelzen gröfserer Mengen die Dauer der Operation wesentlich und schien umsomehr

1) Cleve Bull. [2] 24, 513, 515 [1875]; Armstrong und Wynne, Centralbl. 1887, 431; Bernthsen u. Semper, Ber. 20, 938 [1887]; G. Schultz, Ber. 20, 3161 [1887]; H. Erdmann, Ann. 247, 356 [1888]; Ewer u. Pick D.R.P. Nr. 41934.

2) Ann. 247, 356 [1888].

geraten, als H. Erdmann durch seinen Versuch, die Kalischmelze im Autoklaven auszuführen, nachgewiesen hat, dafs Wasser die Bildung von Dioxynaphtalin aus der Sulfosäure verhindert.

Um die mineralischen Verunreinigungen des rohen Dioxynaphtalins zu beseitigen, ist die Umfällung einer konzentrierten ätherischen Lösung mit Petroläther vorteilhaft; eine Oxydation des Präparates ist dabei nicht zu befürchten. Schmelzpunkt 150° korr. (140° nach Erdmann).

Eigenartig ist das Verhalten des 1,8-Dioxynaphtalins beim längeren Aufbewahren. Die Wände der Gefäfse, auch der dunklen Flaschen und der zugeschmolzenen Röhren, bedecken sich mit einem dichten, zusammenhängenden, aber sehr dünnen Anflug, der dunkelgrau, undurchsichtig und in allen Lösungsmitteln, auch in Alkali, unlöslich ist. Im Innern der Gefäfse bleibt die Substanz unversehrt.

Die Angabe von H. Erdmann, dafs aus 1,8-Dioxynaphtalin mit Chromsäuremischung Juglon entsteht, kann ich nicht bestätigen. Ich habe in einigen Versuchen nur hochmolekulare, dunkle, amorphe Produkte bekommen, die in Lösungsmitteln und in Alkali unlöslich waren; nie eine Spur Juglon. Vielleicht enthielt das Präparat von Erdmann Spuren von Hydrojuglon, das vielleicht in der Kalischmelze entstanden ist. Auch nach der Kaliumpersulfatmethode erhielt ich kein Juglon.

Behandelt man eine trockene benzolische Lösung von 1,8-Dioxynaphtalin mit trockenem Bleisuperoxyd, so erhält man eine klare farblose Lösung, welche nach einigen Minuten flockiges Dinaphtylderivat abscheidet; die klare Lösung zeigt keine Chinonreaktionen.

f) 1,7-Dioxynaphtalin. [1])

Dieses Dioxynaphtalin habe ich nach Emmert durch Kalischmelze der β-Naphtol-8-Sulfosäure, der sogenannten Croceïnsäure, gewonnen. Die Säure wird durch Umkristallisieren ihres basischen Natriumsalzes aus Sprit gereinigt, getrocknet und mit drei Teilen Kali verschmolzen; bei der Temperatur von 300° wird die Schmelze 20 Minuten lang gehalten. Der zerkleinerte Schmelzkuchen wird unter starker Kühlung mit konzentrierter Salzsäure zersetzt und das Dioxynaphtalin auf folgende Weise, anstatt des umständlicheren Verfahrens von Emmert, isoliert: Der Brei aus der zersetzten Schmelze

1) Emmert, l. c.

wurde noch zerrieben und ausgeäthert; der ätherische Auszug mit kleinen Mengen verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis seine dunkelbraune Farbe in ein helles Bräunlichgelb überging. Die gewaschene ätherische Lösung wurde mit Kupfersulfat getrocknet und einen halben Tag lang mit Tierkohle an der Maschine geschüttelt; dann eingeengt und durch Zusatz von Petroläther gefällt. Nochmals in ätherischer Lösung mit Tierkohle behandelt und mit Petroläther gefällt, bildet die Substanz schneeweifse Spiefse vom Schmelzpunkt 179°. Die Ausbeute beträgt 22 g Dioxynaphtalin aus 60 g Dinatriumsalz.

Schüttelt man eine ätherische Lösung des 1,7-Dioxynaphtalins mit Silberoxyd, so färbt sich die Lösung intensiv violett und wird bei weiterem Schütteln wieder farblos; läfst man die violette Lösung für sich stehen, so entfärbt sie sich auch über Nacht. Die Lösungen enthalten nach zehnminutenlangem Schütteln mit fünffachem Überschufs an Silberoxyd kaum 1% des Ausgangmaterials. Bleisuperoxyd wirkt nicht ein; es wurde bei Oxydationsversuchen damit immer nur wenig unreines Ausgangmaterial zurückgewonnen; nichts liefs auf die Bildung eines Chinons schliefsen.

2. Chinone.

A.

a) amphi-Naphtochinon.

Für die Oxydation von 2,6-Dioxynaphtalin zu amphi-Naphtochinon haben sich bestimmte Versuchsbedingungen als unumgänglich erwiesen, von deren Einhaltung die Bildung von freiem Chinon überhaupt abhängig ist. Ich will sie hier einzeln angeben.

Als Lösungsmittel dient gutes, über Natrium getrocknetes Benzol; aufserdem ist trockener Petroläther vom Siedepunkt 35 –50° nötig. Feuchte Lösungsmittel zersetzen das Chinon rasch.

Besondere Ansprüche sind an das Bleisuperoxyd zu stellen. Es ist schwer, die erforderliche Qualität chemisch genauer zu charakterisieren; verschiedene, als chemisch rein gelieferte Sorten wirkten gänzlich verschieden und es ist mir nicht klar, welches Moment bei der Oxydation entscheidet: Reinheit oder irgend eine geringe Verunreinigung durch ein anderes Metalloxyd, welches die Oxydation befördert.

Alle angewandten Sorten von Bleisuperoxyd wurden einen halben bis einen Tag lang im Trockenschrank bei 150° getrocknet, unter Chlorcalciumverschluſs aufbewahrt und mit Vorsicht dem Gefäſs entnommen.

Am besten bewährte sich eine Sorte, welche von der Firma Kahlbaum in Berlin bis zum Februar 1907 als Bleisuperoxyd I geliefert wurde, dann aber leider aus dem Handel verschwand. Diese Sorte war sehr dunkel, etwa von der Farbe des Braunsteins, sehr schwer und dicht. Die einzelnen Staubkörner backten nicht zusammen, hafteten auch nicht an trockenem Glas; die Masse floſs in dem Gefäſs wie eine Flüssigkeit und machte den Eindruck, als ob

sie aus unsichtbar kleinen, losen, harten Kügelchen bestehe; die Oberfläche sah sammetartig aus. Diese ihrem Äufseren nach edelste Sorte von Bleisuperoxyd erwies sich auch in ihren Oxydationswirkungen als die allerbeste. Sie oxydierte schnell und energisch, ohne das gebildete Chinon zu zerstören.

Das zurzeit von der Firma Kahlbaum als Bleisuperoxyd I gelieferte Produkt ist rotbraun und zusammenbackend; das „Bleisuperoxyd nach Dennstedt" derselben Firma ist rotstichig schwarz und auch zusammenbackend; beide sind für die Oxydation untauglich, es entsteht nur wenig Chinhydron. Noch schlechter wirkt das Bleisuperoxyd II des Handels. Besser wirkt ein braunes, ziemlich loses und feinkörniges Präparat, welches im Bleisuperoxyd I von Bender und Hobein und in einem noch besseren von Königswarter und Ebell in Hamburg vorlag; diese Präparate erzeugten ein verunreinigtes Chinon, welches jedoch nach schneller Beseitigung der Verunreinigungen in reinem Zustand isoliert werden konnte.

Es ist ein ungewöhnlich grofser Überschufs an Oxydationsmittel nötig: 3 g Dioxynaphtalin erfordern 200 g Bleisuperoxyd. Werden kleinere Mengen Oxydationsmittel angewandt, so erweist sich die Oxydation unvollständig; das Bleisuperoxyd scheint nur mit der äufsersten Oberfläche zu wirken.

Die Dauer der Oxydation mufs so kurz als möglich sein. Sobald die Oxydation fertig ist, beginnt das Bleisuperoxyd die Substanz zu schlucken und zwar so schnell, dafs nach halbstündigem Kochen von 5 g Dioxynaphtalin mit 100 g Bleisuperoxyd in Benzollösung das Benzol gar nichts mehr enthält; aus dem Schlamm kann durch Benzol und Chloroform nichts mehr extrahiert werden.

Es ist also nötig, die Lösung vom Oxydationsmittel zu trennen, sobald nur die Oxydation beendet ist; als Indikator benutze ich die Reaktionswärme. Fügt man zu einer kochenden Suspension von Bleisuperoxyd in Benzol das Dioxynaphtalin hinzu und schüttelt schnell durch, so vermag die Reaktionswärme[1]) das Benzol noch kurze Zeit im Sieden zu erhalten: die Dampfentwicklung erfolgt so lange, als die Reaktion noch im Gang ist. Als Reaktionsgefäfs benutze ich einen Jenenser kurzhalsigen Kolben von 500 ccm Inhalt, mit eingeschliffenem Helm, der ein 20 cm langes, enges Glasrohr trägt,

---

1) Summe aus der Bildungswärme des Wassers und der Wärmetönung bei der Reduktion von Bleisuperoxyd vermindert um die „Oxydationswärme" des amphi-Chinons.

welches wieder in der Mitte mit einem Glashahn versehen ist. Durch Öffnen des Hahnes kann man sich immer überzeugen, ob noch Dämpfe entweichen.

Die Aufarbeitung der oxydierten Lösung muſs so schnell als möglich erfolgen, wenigstens bis zum Punkt, wo die Verunreinigungen des Chinons ausgefällt sind: die Verunreinigungen bewirken schnelle Zersetzung des Chinons.

In dem oben beschriebenen Kolben werden 200 g Bleisuperoxyd und 250 ccm Benzol unter Rückfluſs und sorgfältigem Abschluſs von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt; dann schüttet man auf einmal 3 g feingepulvertes reines 2,6-Dioxynaphtalin hinein, nimmt den Kolben rasch von der Heizung, verschlieſst ihn mit dem Helm und schüttelt energisch durch. Die Reaktion kommt sofort in Gang; man kontrolliert sie durch öfteres Öffnen des Hahns und gieſst, sobald keine Dämpfe mehr entweichen, den Inhalt des Kolbens durch ein vorbereitetes Nutschenfilter. Die ganze Operation soll nicht mehr als eine Minute dauern.

Die abgesaugte, schön rotgelbe Lösung wird noch zweimal über glatte Filter filtriert, um durchgerissenes Bleisuperoxyd zu entfernen; gutes Bleisuperoxyd geht leicht durch Filter, verhindert aber das rasche Filtrieren nicht. Trockenmittel, wie Natriumsulfat, der Oxydation zuzusetzen, ist nicht nötig, das scharf getrocknete Bleisuperoxyd wirkt selber als Wasserentziehungsmittel.

Zur Isolierung des Oxydationsproduktes wurde die Lösung unter 50 mm Druck (ohne Kapillare, nur mit Siedestein!) auf 100 ccm konzentriert. Dann fügt man vorsichtig so viel Petroläther hinzu, daſs eine Verunreinigung als flockige Ausscheidung gefällt wird; von dieser wird schnell abfiltriert und von neuem Petroläther zugefügt, bis eine Trübung erscheint; hat man nicht zu weit eingedampft, so ist das Intervall zwischen beiden Fällungen genügend groſs, um sie ganz auseinanderzuhalten.

Sobald die Trübung erschienen ist, erwärmt man auf 30° und kühlt die wieder geklärte Lösung in Eis ab; das Chinon beginnt alsbald in sauberen, ziegelroten Aggregaten zu kristallisieren, gewöhnlich in runden Beeten, worin man mit der Lupe Gruppen von kurzen Prismen bemerkt.

Von Zeit zu Zeit setzt man weitere Portionen von Petroläther hinzu, um die Kristallisation vollständig zu machen; sobald die Mutterlauge nur noch wenig gefärbt ist, gieſst man sie ab, wäscht noch einmal mit leichtsiedendem Petroläther nach und nimmt die

trockenen Kristalle aus dem Kolben. Die Ausbeute schwankt meist zwischen 0,35 und 0,50 g.

Es gelingt auch gut, unmittelbar aus der benzolischen Lösung das Chinon kristallisieren zu lassen, namentlich wenn man mehrere frisch bereitete Portionen der Lösung zusammen aufarbeitet. Ich vereinige das Filtrat aus zwei Versuchen und verdampfte das Benzol unter 75 mm Druck so weit (das ist auf etwa 50 ccm), bis sich am Boden des Kolbens eine gelbe Kruste gebildet hatte. Wenn man nun durch Verminderung des Druckes die Lösung abkühlt, so kristallisiert das dunkelgelbrote Chinon in der Flüssigkeit aus; von der Kruste, die Verunreinigungen enthält, kann man leicht abgiefsen.

Aus der Mutterlauge läfst sich noch ein beträchtlicher Rest durch Petroläther abscheiden. Nach diesem Verfahren liefern 6 g Dioxynaphtalin 1,2 g Chinon. Durch wiederholtes Umfällen aus Benzol oder aus Chloroform wird das Präparat nicht reiner.

Für die Analysen I. und II. dienten Präparate, die direkt aus Benzol kristallisiert waren, für III. ein auf Zusatz von Petroläther ausgefallenes Produkt. Die Substanz ändert im Vacuum über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht. Wiederholt abgeschiedene Präparate geben zu niedrige Werte für Kohlenstoff.

I. 0,1671 g Sbst.: 0,4635 g CO_2 und 0,0551 g H_2O,
II. 0,1137 g Sbst.: 0,3153 g CO_2 und 0,0382 g H_2O,
III. 0,1651 g Sbst.: 0,4575 g CO_2 und 0,0573 g H_2O.

$C_{10}H_6O_2$.	Ber.: C	75,91%	H 3,82%.
	Gef.: C I.	75,65	H I. 3,69
	II	75,63	II. 3,75
	III.	75,57	III. 3,88

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode mit Benzol als Lösungsmittel:

I. 38,15 g Benzol; 0,147 g Substanz: c 0,059°,
II. 28,40 g Benzol; 0,126 g Substanz: c 0,076°.
$C_{10}H_6O_2$. Berechnetes Molekulargewicht: 157.
Gefundenes Molekulargewicht: I. 171, II. 152.

Es gelingt nicht, die Siedepunkterhöhung in höherer Konzentration zu bestimmen: das Chinon erleidet beim Kochen bald eine Umwandlung in ein unlösliches Produkt.

Das amphi-Naphtochinon bildet in kristallisiertem Zustand kurze Prismen von einer leuchtenden Farbe, deren Nuance zwischen Rotgelb und Ziegelrot liegt; die Pulverfarbe ist rötlich ockergelb. Sieht man die Kristalle mit der Lupe in der Mutterlauge an, so erscheinen sie klar, werden sie aber aus der Lösung isoliert, so erscheinen sie im Mikroskop trübe. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verändert sich die Substanz bei 130—135°, indem die Farbe plötzlich in Grau umschlägt; nachdem ist das Produkt mit smaragdgrüner Farbe in Alkalien löslich.

Das Chinon ist leidlich luftbeständig; mit der Zeit wird die Farbe immer weniger leuchtend und geht schliefslich in ein Graubraun über. Es ist nicht flüchtig, geruchlos, es färbt die Haut nicht. Im Exsiccator kann man es tagelang so gut wie unverändert aufbewahren; sogar nach monatelangem Aufbewahren zeigt das Chinon noch seine charakteristischen Merkmale — allerdings rühren diese Reaktionen nur von einer kleinen Menge intakt gebliebenen Chinons her.

Einen Gegensatz zu dieser relativ grofsen Beständigkeit der reinen, festen Substanz bildet ihr Verhalten gegen Lösungsmittel. Die einzigen Lösungsmittel, in welchen sich das Chinon erst im Laufe einiger Tage zersetzt, sind Benzol und Petroläther; in Chloroform ist es schon nach einigen Stunden zersetzt.

Das amphi-Naphtochinon löst sich mäfsig in Benzol und Chloroform, äufserst schwer in Äther, unlöslich ist es in Gasolin. Kocht man es mit hochsiedendem Ligroïn auf, so färbt sich die Hauptmenge schwarz, die hellgelbe Flüssigkeit läfst aber beim Erkalten feine gelbe Nädelchen in winziger Menge auskristallisieren. Alkohol, Holzgeist, Aceton, Eisessig, Essigester, Methylal und Pyridin lösen das Chinon sehr leicht auf, jedoch unter sofortiger Zersetzung; die Lösungen färben sich braun und scheiden schmutzig grüne, flockige Produkte aus. Wasser und natürlich auch verdünnte Säuren wirken sofort zersetzend: sie verwandeln das Chinon in einen amorphen, weifsen Körper, der sich in Alkali mit smaragdgrüner Farbe löst und sich an der Luft energisch oxydiert. Auch schwach sauer reagierende Salze, wie Kupfersulfat, wirken augenblicklich zersetzend auf die Lösungen des Chinons; deshalb dürfen die Chinonlösungen nicht mit solchen Trockenmitteln getrocknet werden.

Alkali verwandelt das amphi-Naphtochinon in eine smaragdgrüne, gallertige, unlösliche Masse, während sich die Zersetzungsprodukte des Chinons in Alkali mit derselben Farbe lösen.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Chinon dunkel indigblau, ohne es zu lösen; starke Salpetersäure löst es ohne Entwicklung von nitrosen Dämpfen, mit tief orangegelber Farbe.

Läfst man sehr verdünnte Lösungen des Chinons in Benzol und Petroläther, so zum Beispiel Mutterlaugen, aus welchen das Chinon schon ausgefällt wurde, längere Zeit stehen, so kristallisiert etwa nach einer Woche ein Körper von sehr merkwürdigem Aussehen aus: er bildet Büschel sehr langer, haarfeiner Nadeln, die manchmal auch zu bandartigen Gebilden zusammengewachsen sind. Der neue Körper ist nur schwach gelblich gefärbt und zeigt manchmal eine schöne blaue Oberflächenfarbe. In Benzol ist der Körper löslich, die Lösung ist beinahe farblos. Der Körper hat stark chinoïde Eigenschaften, er oxydiert Jodwasserstoff und bläut Guajakharzlösung sehr energisch. Näher konnte er leider nicht untersucht werden; die Ausbeuten sind sehr gering, aus den Mutterlaugen von sieben Versuchen wurde nur 0,06 g erhalten. Läfst man gröfsere Mengen von amphi-Chinon stehen, so fallen sie meistens einer anderen Zersetzung anheim: es bilden sich oft dunkelgrüne, chinhydronartige Produkte, dann auch violette, gallertige, zusammenhängende Häute, welche an den Gefäfswänden haften.

Die oxydierenden Wirkungen des amphi-Naphtochinons, welche denen des Benzochinons gleichen, sind schon im theoretischen Teil beschrieben worden: es bläut Guajakharztinktur und $Fe_2(FeCy_6)$, rötet Hämatoxylin, oxydiert Jodwasserstoff und schweflige Säure, führt 1,4-Dioxynaphtalin in α-Naphtochinon über, ohne ein Chinhydron zu bilden.

Phenylhydrazin verpufft mit dem Chinon; in verdünnter benzolischer Lösung zersetzt es das Chinon augenblicklich und nur in sehr geringer Menge bildet sich ein roter, saurer Farbstoff. Ebenso wirkt eine wässerige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat auf die benzolische Lösung des Chinons. Ähnlich verhalten sich das p-Nitrophenylhydrazin und das asymm. Benzoylphenylhydrazin. Auch dieser letztere Körper bildet ein rotes, alkalilösliches Kondensationsprodukt.

b) Amphi-Naphtochinhydron $C_{20}H_{14}O_4$.

Amphi-Naphtochinon vereinigt sich schon in der Kälte mit 2,6-Dioxynaphtalin zu einem Chinhydron.

Ich vermischte die gesättigte benzolische Lösung von 0,15 g Chinon mit einer überschüssigen ätherischen Dioxynaphtalinlösung

(0,5 g in 100 ccm Äther) und fügte noch so viel Äther hinzu, dafs sich das ausgeschiedene Dioxynaphtalin wieder ganz gelöst hat. Die Lösung veränderte sofort die rotgelbe Chinonfarbe und wurde bräunlich; beim Abkühlen kristallisierte das Chinhydron in traubenförmigen Aggregaten mikroskopischer Nädelchen von dunkel blaugrüner Farbe. Das Präparat wurde mehrmals mit Äther ausgewaschen.

0,1685 g Sbst.: 0,4647 g CO_2 und 0,0677 g H_2O,
0,1887 g Sbst.: 0,5194 g CO_2 und 0,0771 g H_2O,
0,1775 g Sbst.: 0,4884 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.
$C_{20}H_{14}O_4$. Ber.: C 75,45 H 4,44%
Gef.: C 75,22; 75,06; 75,04. H 4,49; 4,57; 4,70%.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen entfärbt sich das Chinhydron bei 124—125° ohne zu schmelzen.

Es ist unlöslich in Äther, durch Alkohol, Wasser, Säure und Sodalösungen wird es in ungefärbte, hochmolekulare, amorphe Produkte übergeführt. Dieselbe Veränderung tritt in benzolisch-ätherischen Lösungen spontan im Verlaufe einiger Stunden ein. Das Chinhydron ist demnach in Lösung noch unbeständiger als das Chinon.

Guajakharztinktur wird kräftig gebläut; verdünnte Jodwasserstoffsäure dagegen nicht oxydiert; sie wirkt lediglich wie andere Mineralsäuren kondensierend, indem sie die Zusammenschweifsung der beiden Chinhydronkomponenten zu einem Polynaphtylderivat bewirkt.

Das reine Chinhydron ist in festem Zustand lange haltbar. Feuchte oder unreine Präparate zersetzen sich schnell unter Entfärbung.

c) Reduktion des amphi-Naphtochinons.

Wie schon im theoretischen Teil ausgeführt wurde, läfst sich das amphi-Naphtochinon schon von verdünnter Jodwasserstoffsäure leicht reduzieren; die Ausbeute an normalem Reduktionsprodukt wird beeinträchtigt durch die grofse Empfindlichkeit des Chinons gegen Säuren und Wasser; es entstehen neben 2,6-Dioxynaphtalin immer hochmolekulare, amorphe Produkte.

Ich habe in einer Reihe von Versuchen, welche wie der unten beschriebene mit verschiedener Konzentration des Reduktionsmittels ausgeführt wurden, die Menge des ausgeschiedenen Jods durch

Titration mit Thiosulfat ermittelt: ich fand im Mittel von acht verschiedenen Versuchen, die mit 0,16 bis 0,70 g Chinon ausgeführt wurden, 76% der für eine normale Reduktion berechneten Jodmenge. Die Aufarbeitung dieser acht Versuche ergab 1,4 g hochmolekularer Substanz und 0,4 g Dioxynaphtalin aus 2 g Chinon. Es scheint demnach die hochmolekulare Substanz durch Aufnahme von zwei bis drei Wasserstoffatomen auf je zwei Naphtalinkerne entstanden zu sein.

Eine Lösung von 1 g Chinon in einem halben Liter Benzol wurde mit einer Lösung von 16 g Jodkalium und 2 g Schwefelsäure[1]) in einem Liter Wasser kräftig durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Jod mittels überschüssigem Bisulfit beseitigt.

Die benzolische Schicht wird verdampft, die übrig gebliebene wässerige nach dem Erkalten filtriert und ausgeäthert. Aus dem eingeengten ätherischen Extrakt fällt Petroläther ein Gemisch von Dioxynaphtalin mit einer amorphen Substanz, die in Alkali mit brauner Farbe löslich ist. Durch Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle und Zinnchlorür erhält man das Reduktionsprodukt annähernd rein in einer Ausbeute von 0,20 bis 0,27 g.

So dargestellt unterscheidet sich das 2,6-Dioxynaphtalin vom Ausgangsmaterial stets durch seine Kristallform; es bildet Nadeln und Spiefse, welche keine Ähnlichkeit zeigen mit den Aggregaten und Wachstumsformen des 2,6-Dioxynaphtalins. Dieselbe Kristallform bleibt bei vielen Operationen erhalten: beim Umfällen aus Alkali oder aus konzentrierter Schwefelsäure, auch bei öfterem Umkristallisieren aus Wasser bleibt sie die gleiche. Indessen zeigte der Schmelzpunkt (216°) und eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung, dafs identische Körper vorliegen; die Verschiedenheit ist nur durch eine geringe Verunreinigung bedingt. Nimmt man das in Nadeln kristallisierte Präparat in sehr wenig Alkohol auf und fällt die filtrierte Lösung mit Gasolin, so kristallisiert das 2,6-Dioxynaphtalin in den gewöhnlichen rhombenförmigen Tafeln vom Schmelzpunkt 217° aus. Auch durch Sublimation wird die gewöhnliche Form erhalten.

Die Identität des Reduktionsproduktes mit dem 2,6-Dioxynaphtalin wurde bewiesen durch Überführung in den Dimethyläther vom

1) Die Schwefelsäure darf durch saure Substanzen, wie Alaun nicht vertreten werden; es scheidet sich dann zwar augenblicklich Jod ab, es oxydiert jedoch in Gegenwart von dem dabei gebildeten Aluminiumhydroxyd das Dioxynaphtalin sofort zu einer hochmolekularen Masse.

Schmelzpunkt 150° und in das von Emmert (l. c.) beschriebene Diacetat (Schmpkt. 173°, nach Emmert 175°).

Es ist schwer, die anderen Reduktionsprodukte des amphi-Naphtochinons genauer zu charakterisieren: es sind amorphe Stoffe ohne Schmelzpunkt. Zwei Körper treten besonders hervor.

Der eine entsteht bei der Reduktion des Chinons mit schwefliger Säure, bei spontaner Umwandlung des Chinhydrons neben einem zweiten Körper, bei der Reduktion des Chinons mit Zink und Säure sowie mit Jodwasserstoff. Dieser Körper ist in Äther unlöslich, löslich nur in Aceton; er oxydiert sich schnell an der Luft. In heifsen Alkalien löst er sich mit intensiv smaragdgrüner Farbe.

Der andere Körper entsteht neben dem ersten bei der Reduktion mit Zink und Säure sowie mit Jodwasserstoff. Allein bildet er sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und bei der Reduktion des Chinhydrons neben dem 2,6-Dioxynaphtalin. Er ist leicht ätherlöslich, in achtprozentiger Natronlauge löst er sich braun, in sehr verdünnter Lauge zuerst grün, dann braun. Er scheint sich in den ätherunlöslichen Körper verwandeln zu können: so erhielt ich einmal aus dem ätherischen Extrakt des reduzierten Chinhydrons beim Stehen über Kupfersulfat im Laufe von 12 Stunden etwa die Hälfte an dem ätherunlöslichen Körper.

Aluminiumamalgam reduziert das amphi-Naphtochinon zu einer hochmolekularen Substanz, welche Aluminium in so zäher Bindung enthält, dafs es durch konzentrierte Säuren nicht herausgenommen werden kann.

d) Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf 2,6-Dioxynaphtalin.

Andere Oxydationsmittel, welche sich für die Darstellung empfindlicher Chinone bewährt haben oder geeignet erscheinen, führten bei dem 2,6-Dioxynaphtalin nicht zum Ziel.

1. Frischgefälltes Silberoxyd in ätherischer Suspension reagiert sofort mit dem 2,6-Dioxynaphtalin, es färbt sich schwarz, während die Lösung weinrot wird[1]). Beim Eindampfen fällt ein dunkelgrünes, chinhydronartiges Produkt in sehr geringer Menge aus. Durch Lösungsmittel, wie z. B. durch Benzol und Chloroform, auch unter Zusatz von Bleisuperoxyd, wird dem Schlamm nichts entzogen.

Dies wird durch den folgenden Versuch erklärt: bringt man 2,6-Dioxynaphtalin mit weniger als der berechneten Menge Alkali

1) In einigen Fällen nahm die Lösung eine grüne Farbe an.

in Lösung, filtriert vom ungelösten und versetzt mit weniger als zwei Molekülen Silbernitrat, so erhält man einen schwarzen Körper, welcher gewaschen und getrocknet beim Veraschen folgende Werte lieferte:

0,2603 g Sbst. lieferten 0,1383 g Ag,
0,3022 g Sbst. (mit warmem Ammoniak behandelt) lieferten 0,1669 g Ag.

$C_{10}H_6O_2Ag_2$. Ber.: Ag 59,4%.
Gef.: Ag 51,86%, 56,52%.

Wie ungenau auch die erhaltenen Werte sind, so zeigen sie doch, dafs in dem schweren Niederschlag ein sehr beständiges Salz aus Dioxynaphtalin und Silber vorliegt, welches nicht einmal durch Ammoniak zerlegt wird. Dementsprechend kann auch eine Chinonbildung kaum erwartet werden.

2. Ätherisches Wasserstoffsuperoxyd, gewonnen durch Ausäthern von Kristallhydroperoxyd enthaltenem Ammonsulfat, wirkt sehr träge ein: nach längerem Stehen einer solchen Lösung mit 2,6-Dioxynaphtalin setzen sich an den Wänden des Gefäfses geringe Mengen eines chinhydronartigen Körpers ab.

3. Silberoxyd, aus Silbernitrat mit Kaliumpersulfat unter allmählichem Alkalizusatz gefällt, mehrmals mit Wasser, Aceton und Äther ausgewaschen, wirkte in ätherischer Suspension auf 2,6-Dioxynaphtalin sofort ein:

1 g 2,6-Dioxynaphtalin in 300 ccm Äther wurde mit 17 g Silbersuperoxyd zehn Minuten lang geschüttelt. Es entstand eine weinrote, grünlich tingierende Lösung; aus dieser kristallisierten nach vorsichtigem Einengen auf 150 ccm 0,2 g eines dunkelgrünen Chinhydrons in traubenförmigen Aggregaten aus. Dieses Chinhydron erscheint in allen Eigenschaften, auch in dem Zersetzungspunkt, mit dem amphi-Chinhydron identisch; in der Zusammensetzung differiert es indessen erheblich.

1. 0,1392 g Sbst.: 0,3616 g CO_2 und 0,0558 g H_2O,
2. 0,1040 g Sbst.: 0,2706 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.

Dies entspricht: 1. 70,85% C und 4,48% H,
2. 70,96% C und 4,75% H.

Bezogen auf C_{10} ergeben diese Werte im Durchschnitt die Formel: $C_{10}H_{7,95}O_{2,56}$; abgerundet und auf C_{20} bezogen als die wahrscheinliche Formel

$$C_{20}H_{16}O_5.$$

$C_{20}H_{16}O_5$.	Ber.: C 71,41	H 4,79%.
	Gef.: C 70,85, 70,96;	H 4,48, 4,75%.

Nach der Analyse erscheint das neue Chinhydron als ein amphi-Naphtochinhydron, welches ein Molekül Wasser, das bei der Oxydation entstanden ist, gebunden enthält: $C_{20}H_{14}O_4 . H_2O$.

4. Ferrycyankalium, welches für die Darstellung von Diphenochinon[1]) und von Chinonazin[2]) anwendbar war, oxydiert das 2,6-Dioxynaphtalin zu einem hochmolekularen Polynaphtylderivat.

5. Goldhydroxyd, dargestellt aus Goldchloridchlorwasserstoffsäure mit konzentriertem Kali, mit Wasser, Aceton und Äther schnell ausgewaschen, wirkt in ätherischer Suspension auf 2,6-Dioxynaphtalin nicht ein. Es sei hier auch erwähnt, dafs Goldhydroxyd mit Aceton nach kurzem Stehen in der Kälte reagiert: es löst sich Gold resp. Goldoxydul in dem Aceton zu einer intensiv violetten Lösung und es hinterbleibt ein schwarzer, äufserst explosiver Rückstand. Zersetzt man ihn mit verdünnten Säuren, so erhält man eine Lösung, die nach Brenztraubensäure riecht.

e) Dichloramphinaphtochinon. $C_{10}H_4O_2Cl_2 = 225{,}22$.

Bei der Oxydation von 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin zu dem entsprechenden Chinon habe ich genau so verfahren, wie bei der Darstellung des nicht substituierten Körpers. Die Oxydation geht leichter vor sich, es ist kein so enormer Überschufs an Bleisuperoxyd erforderlich, auch ist die Qualität von viel geringerer Bedeutung.

In eine kochende Suspension von 80 g Bleisuperoxyd in 250 ccm Benzol wurden 3 g feingepulvertes 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin eingetragen, so lange geschüttelt, als noch Dämpfe entweichen, dann die tief gelbe Lösung schnell abgesaugt. Zwei vereinigte Portionen des Filtrates werden unter vermindertem Druck auf 80 ccm eingeengt; beim Abkühlen kristallisiert dann die Hauptmenge aus, den

1) Kalb, Dissertation, München.
2) Benz, Dissertation, München.

Rest gewinnt man durch vorsichtiges Verdunsten der Lösung in gut kristallisiertem Zustand. Ausbeute 5,5 g Chinon aus 12 g Dioxynaphtalin.

Das 1,5-Dichloramphinaphtochinon ist wie seine Muttersubstanz geruchlos und nicht flüchtig, es färbt die Haut nicht. Es kristallisiert aus Chloroform in langen, dreiseitigen Prismen, die im Mikroskop gelb, makroskopisch rotgelb erscheinen; aus Benzol, Eisessig, Alkohol und Acetanhydrid in feinen, verfilzten gelben Nadeln, aus Sprit in goldgelben, sehr feinen und langen Nadeln, aus Benzol-Petroläther in Büscheln braungelber, glänzender Nadeln.

Der Schmelzpunkt ist scharf, er erfolgt unter plötzlicher Aufblähung und Schwärzung bei 206,5° (korr.).

0,1574 g Sbst.: 0,1982 g AgCl,
0,1518 g Sbst.: 0,2931 g CO_2 und 0,0248 g H_2O.

$C_{10}H_4O_2Cl_2$. Ber.: C 52,88 H 1,77 Cl 31,24%.
Gef.: C 52,66 H 1,83 Cl 31,13%.

Gegen Lösungsmittel ist das chlorierte Chinon ganz beständig und es besitzt ausgezeichnete Löslichkeitsverhältnisse. Es ist unlöslich in Wasser und in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, in Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Essigäther, Acetanhydrid, Alkohol, Sprit löst es sich in der Hitze leicht, in der Kälte mäfsig schwer. Am gröfsten ist die Löslichkeitsdifferenz bei Chloroform und namentlich beim Alkohol. Wasser verhält sich in der Kälte ganz indifferent, in der Hitze greift es das Chinon auch bei minutenlangem Kochen nur wenig an.

Kalte verdünnte Säuren und Laugen greifen das Chinon wenig an, konzentrierte Schwefelsäure löst es mit olivgrüner Farbe.

Gegen Reduktionsmittel verhält sich das Dichloramphichinon normal; es wird durch alle üblichen Reduktionsmittel in sein Hydrochinon übergeführt.

Fügt man zu einer Lösung des Chinons in Eisessig konzentrierte Jodwasserstoffsäure oder das feste Hydrat der schwefligen Säure[1]) ein, so wird das Chinon augenblicklich reduziert und es kristallisiert das 1,5-Dichlor-2,6-dioxynaphtalin in essigsäurehaltigen Nadeln aus, welche getrocknet den Schmelzpunkt 223° haben.

1) Das Hydrat, welches man durch Einleiten von Schwefeloxyd in Eiswasser gewinnt, ist eine bequeme Anwendungsform der schwefligen Säure: es ist sehr konzentriert (ca. 30%) und schwefelsäurefrei.

Phenylhydrazin verpufft mit der Substanz, in benzolischer Lösung reduziert es sie unter Stickstoffentwicklung. Phenylhydrazinchlorhydrat in Eisessiglösung reduziert die Hauptmenge des Chinons, daneben bildet sich auch ein roter, saurer Farbstoff.

Das chlorierte amphi-Naphtochinon zeigt die typischen Chinonreaktionen in gleichem Maſse wie seine Muttersubstanz: es bläut Guajakharztinktur, oxydiert Hydrocoerulignon und sehr verdünnten Jodwasserstoff. Wie Chloranil oxydiert es Leukomalachitgrün in der Kälte zur Farbbase.

Ätherische Salzsäure entfärbt das Chinon sofort; versetzt man eine Lösung des Chinons in Essigsäureanhydrid, mit einer Spur Schwefelsäure[1]), so entfärbt sie sich augenblicklich; auf Zusatz von Alkohol und Wasser kristallisiert ein farbloser Körper vom Schmelzpunkt 160° in rhombischen Tafeln aus; er ist alkaliunlöslich und wohl als Triacetat des 2,4,6-Trioxy-1,5-Dichlordioxynaphtalins anzusprechen.

In benzolischer Lösung vereinigt sich das Dichloramphichinon mit seinem Hydrochinon zu einem Chinhydron, welches in mikroskopischen schwarzgrünen Nädelchen kristallisiert. Das Chinhydron läſst sich aus Benzol umkristallisieren, die Lösung zeigt Chinonreaktionen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich smaragdgrün. Auch mit 2,6-Dioxynaphtalin vereinigt sich das chlorierte Chinon in benzol-ätherischer Lösung zu einem gemischten Chinhydron von ähnlichen Eigenschaften wie das oben beschriebene.

f) 5-Chlor-6-oxy-orthonaphtochinon-α-benzoylphenylhydrazon, $C_{23}H_{15}O_3N_2Cl = 399{,}52$.

Bringt man 2 g Dichloramphichinon in heiſser gesättigter Eisessiglösung mit einer ebenfalls gesättigten Lösung von 1,8 g (1 Mol.) asymm. Benzoylphenylhydrazin zusammen, so vollzieht sich eine heftige Reaktion und es kristallisiert in der Hitze ein gelbroter Körper in glänzenden Täfelchen von länglicher, sechseckiger Form. Die Mutterlauge enthält viel Salzsäure. Durch direkte Kristallisation gewinnt man so 1,8 g nach einmaligem Umkristallisieren 1,6 g. Weitere 2 g kann man gewinnen, indem man die Mutterlauge in der Hitze bis zur dauernden Trübung mit heiſsem Wasser versetzt und dann durch Erkalten kristallisieren läſst.

---

1) Ber. 31, 1247 [1898], auch Ann. d. Chem. 311, 34 [1900].

Aus Eisessig umkristallisiert bildet der Körper Rhomboëder von hellgelbroter bis granatroter Farbe, bei dickeren Kristallen vertieft sich die Farbe bis zu Braunrot.

Der Schmelzpunkt liegt bei 224° (korr.), bei 214—216° erweicht die Substanz.

Das Benzoylphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser und in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, in Eisessig und in Alkohol in der Hitze mäfsig, in der Kälte schwer, in Benzol leicht in der Hitze, mäfsig in der Kälte. Die Lösungen haben eine schöne, leuchtend gelbrote Farbe.

Alkali nimmt den Körper mit gelbroter Farbe auf, die in grofser Verdünnung in blaurot umschlägt; aus ätherischen Lösungen kann man ihn vollständig entziehen. Säuert man frische alkalische Lösungen bald an, so geht der Körper unverändert in den Äther zurück.

Gegen Phenylhydrazin ist das Benzoylphenylhydrazin beständig.

0,1635 g Sbst.: 0,4131 g CO_2 und 0,0559 g H_2O,
0,2193 g Sbst.: bei 729 mm und 16°, 13,93 ccm N_2,
0,2139 g Sbst.: bei 722 mm und 14°, 12,98 ccm N_2,
0,2017 g Sbst.: 0,0726 g AgCl,
0,1738 g Sbst.: 0,0625 g AgCl.

$C_{23}H_{15}O_3N_2Cl$. Ber.: C 68,56; H 3,75; N 6,96; Cl 8,80%.
Gef.: C 68,91; H 3,82; N 7,06, 6,75; Cl 8,89, 8,90%.

Eine alkoholische Lösung des Benzoylphenylhydrazons wird durch Zinkstaub und Essigsäure sofort entfärbt; die heifs filtrierte Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser zuerst einen amorphen Körper ab, der sich an der Luft grün färbt, auf weiteren Wasserzusatz kristallisiert ein farbloser Körper in sechsseitigen Blättchen aus, der gegen Alkali indifferent ist, sich in Äther nicht löst und aus Alkohol gut kristallisiert. Im Röhrchen erhitzt destilliert er unzersetzt. Der Schmelzpunkt 161° wies auf Benzanilid hin; die Identität mit diesem Körper wurde durch eine Mischprobe erwiesen.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird das Benzoylphenylhydrazon mit dunkelkirschroter Farbe gelöst und unter Abspaltung der Benzoësäure in das

g) 5-Chlor-6-oxyorthonaphtochinon-α-phenylhydrazon, $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$

übergeführt. Fein zerriebenes Benzoylphenylhydrazon wird in kalte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen; eine Sulfurierung findet

dabei nicht statt; nachdem alles gelöst ist, wird die dunkelrote Lösung in viel Eis gegossen; der abgeschiedene dunkle Niederschlag abgesaugt und mit viel heifsem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann in Äther aufgenommen, mit Bikarbonatlösung ausgeschüttelt, um Benzoësäure zu entfernen, mit hochsiedendem Ligroïn versetzt und der Äther abgedampft. Aus dem heifsen Ligroïn kristallisierte der Azokörper aus. Ausbeute 1,25 aus 2 g.

Der Azofarbstoff ist im Gegensatz zu seinen benzoylierten Derivaten in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; er besitzt geringe Kristallisationsfähigkeit. Es löst sich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol schon in der Kälte sehr leicht mit intensiv braunroter Farbe; aus Eisessig konnte er in mikroskopischen Büscheln braunroter Nadeln erhalten werden. Aus Ligroïn (Sdp. 50—80°) läfst er sich gut umkristallisieren; man erhält ihn als dunkelbraunrotes Kristallpulver. Schmelzpunkt 198° (korr.), bei 195° erweichend.

Für die Analyse wurden Präparate benutzt, die aus Ligroïn kristallisiert und im Toluolbad zur Konstanz getrocknet waren. Im Exsiccator konstante Präparate verloren im Toluolbad noch 7,2 bis 8,0% Gewicht.

0,1506 g Sbst.: 0,3545 g CO_2 und 0,0510 g H_2O,
0,2072 g Sbst.: bei 723 mm und 19°, 17,52 ccm N_2,
0,1987 g Sbst.: 0,0921 g AgCl.

$C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$. Ber.: C 64,31; H 3,71; N 9,38; Cl 11,87%.
Gef.: C 64,33; H 3,79; N 9,19; Cl 11,46%.

In Alkali ist das Phenylhydrazon natürlich löslich; sehr verdünnte Lösungen sind blaurot, konzentrierte braunrot; von Soda wird es sehr träge aufgenommen.

h) Das Dibenzoat des 5-Chlor-6-oxy-orthonaphtochinon-α-phenylhydrazons, $C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$ = 502,80

entsteht sowohl aus dem Azokörper als auch aus dem ursprünglichen Benzoylphenylhydrazon durch Benzoylierung.

1. Der Azokörper wurde in Pyridinlösung mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt, nach zwei Stunden in Schwefelsäure gegossen, das erstarrte Öl in wenig Eisessig heifs aufgenommen und das bei 80° auskristallisierte Produkt zweimal aus hochsiedendem Ligroïn umkristallisiert.

2. 0,6 g Benzoylphenylhydrazon wurde in einer Auflösung von 0,036 g Natrium (1 Mol.) in 15 ccm Alkohol aufgenommen und Benzoylchlorid zugetröpfelt. Die Lösung wurde sofort hell und es fiel ein gelber, amorpher Niederschlag aus, der gut ausgewaschen, getrocknet, einmal aus Eisessig und zweimal aus Ligroïn (50—80°) kristallisiert wurde. Erhalten: 0,5 g.

Die auf beiden Wegen gewonnenen Körper sind identisch. Ihre Farbe ist makroskopisch und im auffallenden Lichte unter dem Mikroskop von einem gelblichen Kupferrot — sehr ähnlich der Farbe und dem Glanze des frisch reduzierten Kupfers. Im durchfallenden Lichte erscheint die Substanz nur schwach bräunlichgelb gefärbt.

Der Körper kristallisiert in langen, flachen, vierseitigen Prismen. Schmelzpunkt: 208,5° (korr.), bei 204° erweichend.

0,1678 g Sbst.: 0,4368 g CO_2 und 0,0568 g H_2O,
0,1988 g Sbst.: bei 720 mm und 20°: 10,41 ccm N_2.

$C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$. Ber.: C 70,99; H 3,78; N 5,66%.
Gef.: C 71,06; H 3,78; N 5,53%.

Das Dibenzoat ist gegen Alkalien ganz indifferent; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit derselben Farbe wie die Monobenzoylverbindung. Es ist leichtlöslich in Benzol, Tolulol, in Eisessig leicht in der Hitze, mäfsig in der Kälte, in hochsiedendem Ligroïn mäfsig in der Hitze, schwer in der Kälte; letzteres Lösungsmittel eignet sich besonders zum Umkristallisieren. In Alkohol und Äther ist die Verbindung schwer, in Wasser gar nicht löslich.

Bei der Reduktion liefert das Dibenzoat genau wie das Monobenzoat Benzanilid, dessen Idendität in derselben Weise festgestellt wurde.

B.

a) Oxydation des 1,5-Dioxynaphtalins.

Ein halbes Gramm 1,5-Dioxynaphtalin wurde in 1 Liter Benzol mit 100 g Bleisuperoxyd fünf Stunden lang geschüttelt; die schön gelbe Lösung wurde im Vacuum verdampft und, sobald das Volumen nur noch 10 ccm beträgt, Petroläther hinzugefügt. Das Oxydationsprodukt kristallisiert in gelben Nadeln aus; die Ausbeute beträgt 0,15 g.

Andere Versuchsbedingungen, wie ein geringerer Überschufs an Oxydationsmitteln, gröfsere oder kleinere Konzentration des Dioxynaphtalins, verschiedene Temperatur, begünstigten die Ausbeute nicht; aus 5, 2 und ½ g 1,5-Dioxynaphtalin in 100 g Superoxyd und 1 Liter Benzol erhielt ich stets dieselbe Menge Juglon.

0,1252 g Sbst.: 0,3143 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

$C_{10}H_6O_3$. Ber.: C 68,95; H 3,47%.

Gef.: C 68,46; H 3,59%.

Die Analyse zeigt, dafs das Oxydationsprodukt ein Trioxynaphtalin ist und seine Eigenschaften und Reaktionen beweisen seine Identität mit Juglon. Ein Schmelzpunkt konnte bei der üblichen Art des Erhitzens bei dem Juglon nicht beobachtet werden; es schwärzte sich bei 125° und die Wände des Röhrchens flogen schwarz an. Es zeigte sich aber, dafs Juglon nur dann den Schmelzpunkt erkennen läfst, wenn man es direkt in ein heifses Bad von etwa 140° einträgt; er liegt dann bei 149–150°. Alle Eigenschaften des Juglons bis auf die unten genannten stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

Zur Identifizierung stellte ich folgende Derivate her:

Acetyljuglon: Smpkt. 153° (nach Beruthsen und Semper 154—155°).

Jugloxim: Smpkt. 184°.

Dimethylamidojuglon: Smpkt. 145°, nach Mylius 149°,

die in ihren Eigenschaften mit den Angaben der Literatur übereinstimmen.

In den Eigenschaften des Juglons habe ich hauptsächlich zwei Unterschiede gegenüber den Angaben der Literatur beobachtet: in der Farbe und in dem Geruch.

Das Juglon ist nicht rotgelb, geschweige denn gelbrot oder braunrot. Reine Präparate haben eine reine, satte gelbe Farbe, manchmal mit einem Stich ins bräunliche.

Was den Geruch anbetrifft, so halte ich das Juglon für geruchlos. Dem Juglon aus Nüssen haftet ein Geruch hartnäckig an, welcher an den der Nüsse erinnert, aber von einem beigemengten Harz herrührt. Stellt man Juglon aus reinem Kupfersalz dar und kristallisiert man es mehrmals aus Petroläther um, auch unter Zusatz von etwas Tierkohle, so kann man auch das natürliche Juglon geruchlos bekommen. Synthetische Präparate besitzen diesen Geruch nicht, nur beim Kochen mit Wasser verbreiten sie den typischen Chinongeruch.

Als bestes Lösungs- und Kristallisiermittel habe ich den Petroläther gefunden, welcher alle Verunreinigungen des Juglons ungelöst läfst.

Die Reduktion des Juglons (mittels Zink und Schwefelsäure) führte zu einem α-Hydrojuglon, welches im Schmelzpunkt bedeutend von der Angabe von Mylius abwich: es schmolz konstant bei 148°, während Mylius (l. c.) 148° angibt. Die Analyse zeigte, dafs der Körper ein Trioxynaphtalin ist:

0,1993 g Sbst.: 0,4956 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.

$C_{10}H_8O_3$. Ber.: C 68,18; H 4,58%.
Gef.: C 67,82; H 4,63%.

Alle Löslichkeitsverhältnisse und äufseren Eigenschaften des Körpers stimmen mit dem α-Hydrojuglon; sein Acetylierungsprodukt stimmte auch im Schmelzpunkt (129°) mit dem von Mylius angegebenen überein, ebenso auch das β-Hydrojuglon, welches aus dem Triacetat durch Verseifung gewonnen wurde. Einzig im Schmelzpunkt des α-Hydrojuglons bestand ein Unterschied.

Da nun synthetisches Hydrojuglon noch nicht dargestellt und mit dem natürlichen verglichen worden ist, so stellte ich α-Hydrojuglon aus Nüssen her und verglich es mit synthetischen Produkten: alle hatten denselben Schmelzpunkt bei 148°; das synthetische Juglon

ist demnach identisch mit dem natürlichen und dasselbe gilt auch für die Reduktionsprodukte, das α- und β-Hydrojuglon.

Bei der Oxydation von 1,5-Dioxynaphtalin nach Bernthsen und Semper (l. c.) konnte ich keine so hohen Ausbeuten gewinnen, wie diese Forscher angeben. Durch Anwendung von reiner Chromsäure und Schwefelsäure gewinnt man reinere Präparate: Chromsäure in Eisessig führt das 1,5-Dioxynaphtalin in einen schwarzgrünen Chromlack über.

b) Darstellung von Juglon aus 1,8-Dioxynaphtalin.

Friedländer und Silberstein[1]) haben eine Synthese des Juglons angegeben, bei welcher sie das 1,8-Amidonaphtol mit diazotierter Sulfanilsäure kuppeln, den Farbstoff reduzieren und das Reduktionsprodukt mittels Eisenchlorid zu Juglon oxydieren. In derselben Arbeit wird erwähnt, dafs auch 1,8-Dioxynaphtalin auf demselben Wege in Juglon überzuführen sei, ohne dafs irgend welche Belege dafür angeführt waren. Aber auch die Synthese aus 1,8-Amodonaphtol ist nicht genügend präparativ ausgearbeitet: über die Ausbeute finden sich keine Angaben, die Autoren beschreiben die Kupplung nicht genauer; dafs die Ausbeute eine minimale sein mufs, folgt schon daraus, dafs Friedländer und Silberstein das Juglon mittels Wasserdampfdestillation aus der sauren Lösung isolieren: Juglon ist mit Wasserdämpfen recht spärlich flüchtig, eine saure Lösung zersetzt sich beim Kochen sehr schnell. Da ich eine präparative Methode zur Gewinnung von Juglon brauchte, so zog ich es vor, von vornherein das 1,8-Dioxynaphtalin, welches leichter zugänglich ist, als Ausgangsmaterial zu benutzen.

1,8-Dioxynaphtalin kuppelt in saurer, wässerig-alkoholischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure unter Bildung von Mono- und Disazokörpern. In alkalischer Lösung entstehen in grofser Menge hochmolekulare Körper, welche durch oxydierende Wirkungen der Diazolösung auf das empfindliche 1,8-Dioxynaphtalin entstanden zu sein scheinen. Dementsprechend gelangt man nach den Angaben der Patentliteratur[2]), welche Kupplungen in sodaalkalischer Lösung

---

1) l. c.

2) Friedländer, III, 589; II, 335, 336, 394, 395.

empfehlen, nicht zu dem reinen para-Azoderivat des 1,8-Dioxynaphtalins.

Ich habe mich davon überzeugt, dafs man zu derselben Ausbeute an Juglon gelangt, ob man von vornherein auf die Hälfte des Dioxynaphtalins verzichtet und nur mit einem halben Molekül Diazobenzolsulfosäure kuppelt oder ob man ein ganzes Molekül anwendet. Im ersteren Fall gestaltet sich die ganze Reaktionsfolge glatter; in beiden Fällen beträgt die Ausbeute nur 50% der Theorie. Will man den reinen Farbstoff gewinnen, so verdient das Kuppeln mit einem halben Molekül Diazobenzolsulfosäure den Vorzug.

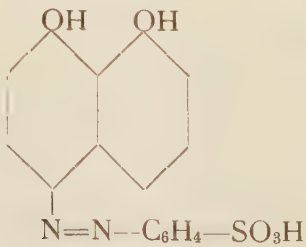
5 g 1,8-Dioxynaphtalin werden in 300 ccm Sprit gelöst und 2,5 g Diazobenzolsulfosäure in 100 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 12 Stunden verdampft man den Alkohol im Vacuum und salzt den Farbstoff aus der wässerigen Flüssigkeit mit Kochsalz aus. Der Farbstoff wird mit absolutem Alkohol gewaschen, um Dioxynaphtalin zu entfernen und schliefslich aus 30% Alkohol umkristallisiert. Man erhält ihn so in quantitativer Ausbeute (in bezug auf die Diazobenzolsulfosäure) in schönen, granatroten, quadratischen Täfelchen, die wasserfrei kristallisieren.

0,2060 g Sbst.: 0,1398 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{12}O_5N_2S$. Ber.: S 9,32%.
Gef.: S 9,32%.

Der Farbstoff ist in Wasser mäfsig löslich, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind leicht löslich, Kupferacetat erzeugt einen indigblauen Niederschlag.

Da der Farbstoff durch Reduktion und Oxydation des Reduktionsproduktes quantitativ in Juglon übergeht, so ist seine Formel



gesichert.

Juglon gewinnt man aus dem Azofarbstoff folgendermafsen:

Der Farbstoff wird in Wasser gelöst, mit zehnfachem Überschufs an Schwefelsäure angesäuert und unter fortwährendem Rühren

mit Zinkstaub versetzt, bis alles farblos und bis auf den Zinkstaub gelöst erscheint. Die Lösung wird abgesaugt, stark angesäuert, mit Eisstücken versetzt und auf einmal überschüssiges Eisenchlorid hinzugegossen: die Lösung färbt sich dunkelbraun und nach einigen Minuten kristallisiert das Juglon in feinen gelben Nadeln aus. Das Präparat ist rein; die Ausbeute in bezug auf Farbstoff quantitativ in bezug auf Dioxynaphtalin etwa 50%.

Durch Nitrosieren des 1,8-Dioxynaphtalins erhält man nach Erdmann einen gelben Körper, welcher in der Technik als Beizenfarbstoff verwendet wird; durch Reduktion und Oxydation des Reduktionsproduktes konnte ich daraus kein Juglon gewinnen; der Körper scheint demnach kein 5-Oxy-α-naphtochinonoxim zu sein.

Curriculum vitae.

Ich, Jakob Karl Parnas, wurde geboren am 16. Februar 1884 zu Tarnopol in Galizien, als Sohn des Gutsbesitzers Oskar Parnas und seiner Frau Gabryela, geb. Bernstein. Den elementaren Unterricht erhielt ich privatim; in den Jahren 1895—1902 besuchte ich das K. u. K. V. Staatsgymnasium in Lemberg und bestand daselbst im Juni 1902 das Abiturientenexamen.

Vom 1. Oktober 1902 bis zum 28. Oktober 1904 studierte ich an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin an der Abteilung für Chemie und bestand daselbst am 7. März 1904 das Verbandsexamen, am 26. Oktober 1904 die Diplom-Vorprüfung.

Vom 8. November 1904 bis zum 2. August 1905 war ich an der Kaiser Wilhelm-Universität in Straſsburg immatrikuliert und nachdem ich daselbst das Doktorandum bestanden habe, begann ich als Zuhörer am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Willstaetter eine Untersuchung „Über Naphtochinone", die ich während der Studienreihe 1905/06 und 1906/07 ausführte.

Vom 1. November 1907 übernahm ich die Stelle eines Assistenten am Physiologisch-chemischen Institut der Kaiser Wilhelm-Universität zu Straſsburg, welche ich auch zurzeit versehe.